

JP 2003-262959 A

Fujimori

Pub Date

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-262959  
(P2003-262959A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	ページ数 (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/22		C 0 8 F 20/22	4 J 1 0 0
20/38		20/38	
20/56		20/56	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 90 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-65443 (P2002-65443)

(22) 出願日 平成14年3月11日 (2002.3.11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

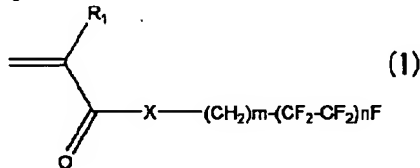
【課題】 現像欠陥の発生を著しく低減したネガ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線又は活性放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 酸により架橋する架橋剤及び (D) 特定の繰返し単位を含有するフルオロ脂肪族基含有重合体を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 活性光線又は活性放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 酸により架橋する架橋剤及び(D) 下記一般式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含むフルオロ脂肪族基含有重合体を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

## 【化1】



一般式(1)においてR<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R<sub>2</sub>)-を表し、mは1以上6以下の整数、nは2~4の整数を表す。R<sub>2</sub>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ネガ型レジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる照射装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl<sub>2</sub>、KrF、ArFなど)が検討されるまでなっている。更に、電子線またはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】これまでに検討されてきたネガレジストは全般的に現像欠陥の観点で改良が必要とされているが、特に、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられている電子線またはX線の場合には、その改良が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像欠陥の発生を著しく低減したネガ型レジスト組成物を提供することにある。

## 【0005】

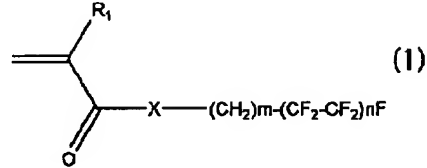
【課題を解決するための手段】即ち、本発明によれば、下記のネガ型レジスト組成物により、上記課題が達成される。

【0006】(1)(A) 活性光線又は活性放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 酸により架橋する架橋剤及び(D) 下記一般式(1)に由来する繰り返し単位を含むフルオロ脂

肪族基含有重合体を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

## 【0007】

## 【化2】



【0008】(一般式(1)においてR<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R<sub>2</sub>)-を表し、mは1以上6以下の整数、nは2~4の整数を表す。R<sub>2</sub>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。)

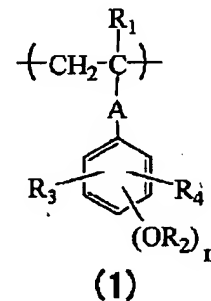
【0009】(2) 重合体(D) が更にポリ(オキシアルキレン) アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン) メタクリレートを含むことを特徴とする上記(1)に記載のネガ型レジスト組成物。

20 【0010】(3) 更に有機塩基性化合物を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0011】(4) アルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(1)で表わされる構造単位を含み、重量平均分子量が3,000を超え300,000以下であるアルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【0012】

## 【化3】



40 【0013】式中、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>2</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。Aは単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-

SO<sub>2</sub>-, -O-CO-R<sub>5</sub>-, -CO-O-R<sub>6</sub>-, -CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>-を表す。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>は同じでも異なっても良く、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の単独、又はこれらの基とエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。R<sub>7</sub>は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。nは1~3の整数を表す。また複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して環を形成しても良い。

【0014】(5) アルカリ可溶性樹脂が、重量平均分子量が3,000を超え、300,000以下であって、下記条件(a)および(b)を満たすアルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のネガ型電子線又はX線用レジスト組成物。

(a) 炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること。

(b) 該芳香環のπ電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に次の関係が成り立つこと。

【0015】

【数1】

(式1)

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{one}} \geq 10$$

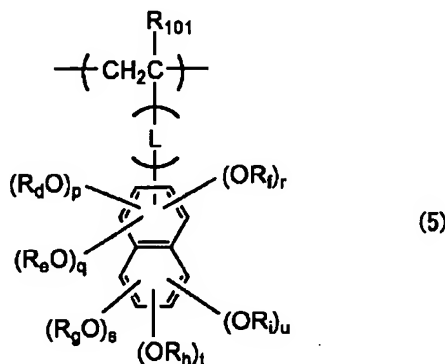
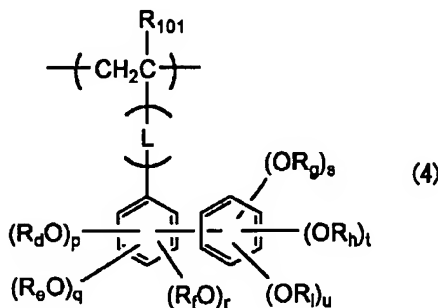
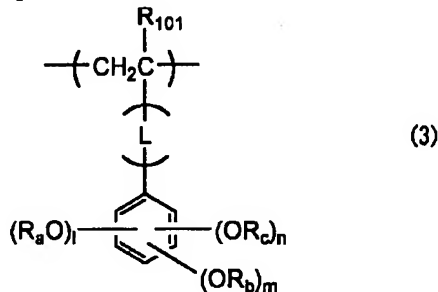
【0016】(ここで、Nπは、π電子総数を表し、N<sub>one</sub>は該置換基としての炭素数1以上12以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。)

【0017】(6) アルカリ可溶性樹脂が、以下の一般式(3)~(7)で表される繰り返し単位の少なくとも

も一つを構成成分として有することを特徴とする上記(5)に記載のネガ型電子線又はX線用レジスト組成物。

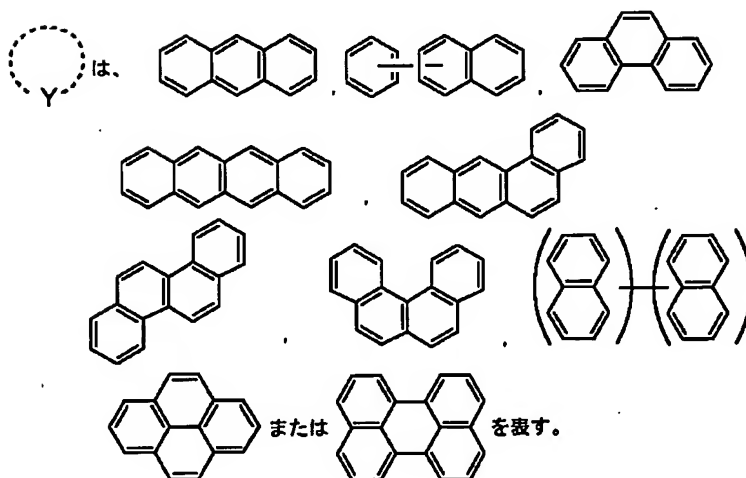
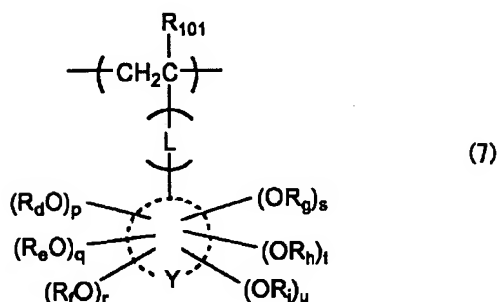
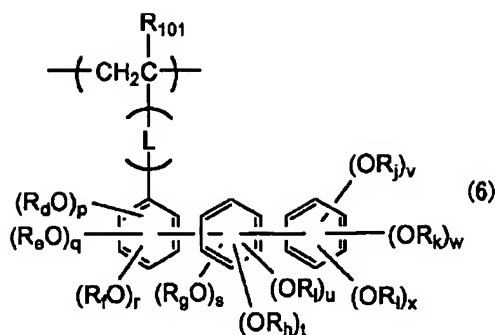
【0018】

【化4】



【0019】

【化5】



【0020】一般式(3)～(7)において、 $R_{101}$ は、水素原子あるいはメチル基を表す。 $L$ は二価の連結基を表す。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_g$ 、 $R_h$ 、 $R_i$ 、 $R_j$ 、 $R_k$ 、 $R_l$ はそれぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成しても良い。 $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は0～3までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3$ 、 $p+q+r=0, 1, 2, 3$ 、 $s+t+u=0, 1, 2, 3$ 、 $v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

【0021】(7) アルカリ可溶性樹脂が、部分アルキルエーテル化したポリヒドロキシスチレン又はヒドロキシスチレン/スチレン共重合体であることを特徴とする上記(5)に記載のネガ型電子線又はX線用レジスト組成物。

【0022】

＊【発明の実施の形態】以下、本発明のネガ型レジスト組成物について説明する。

(A) 活性光線又は活性放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤ともいう)

酸発生剤としては、活性光線(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>レーザー光)、活性放射線(Extreme Ultraviolet、電子線、X線)の照射により酸を発生する化合物であればいずれの化合物でも用いることができる。そのような酸発生剤は、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使われている活性光線、電子線、又はX線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することがで

きる。

【0023】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、 $\alpha$ -ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0024】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

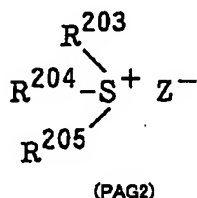
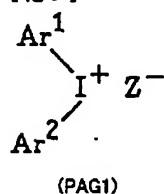
【0025】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の酸を発生する化合物も使用することができる。

【0026】上記酸発生剤として特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0027】(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0028】

【化6】



【0029】ここで式 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0030】 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

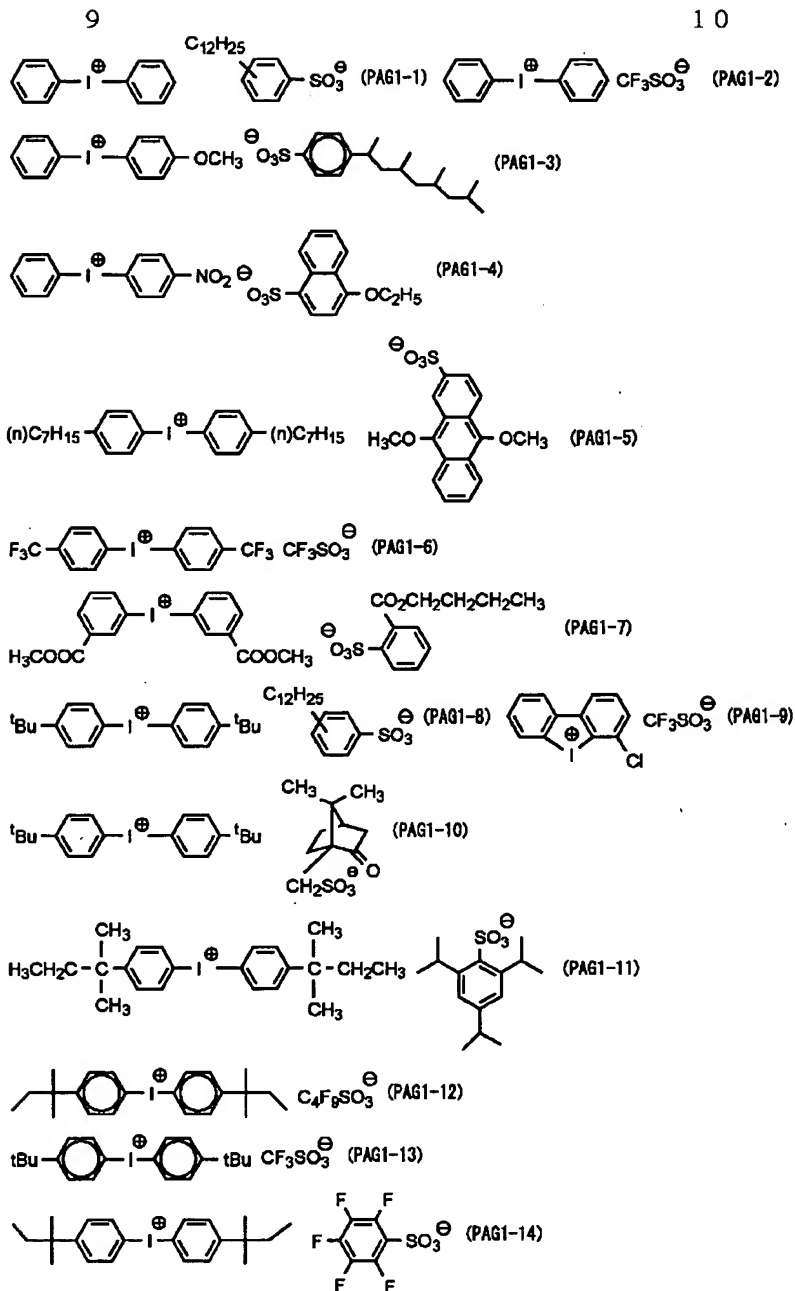
【0031】 $\text{Z}^-$ は対アニオンを示し、例えば $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0032】また $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ のうちの2つ及び $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0033】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

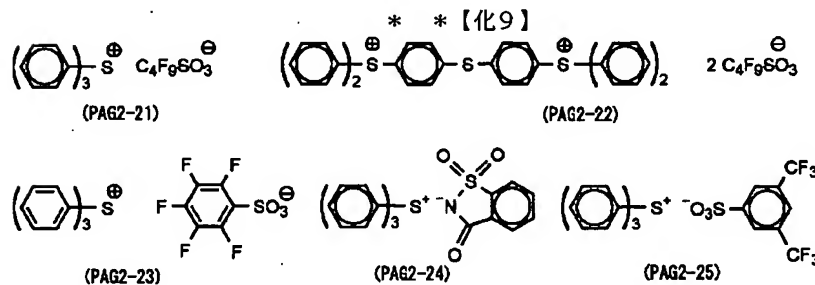
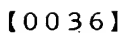
【0034】

30 【化7】



【0035】

\* \* 【化8】



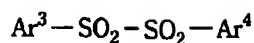
【0038】(2) 下記一般式(PAG3)で表される  
ジスルホン誘導体又は一般式(PAG4)で表されるイ

ミノスルホネート誘導体。

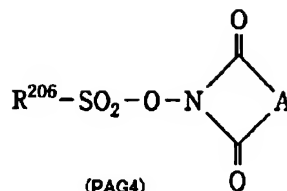
【0039】

\*【化10】

\*



(PAG3)



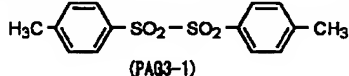
(PAG4)

【0040】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ※

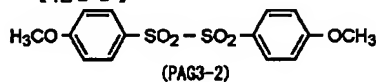
※ン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

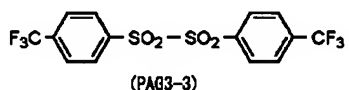
【化11】



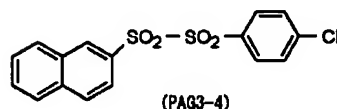
(PAG3-1)



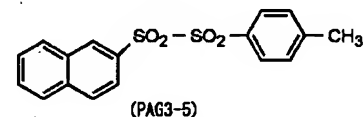
(PAG3-2)



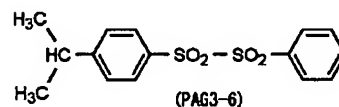
(PAG3-3)



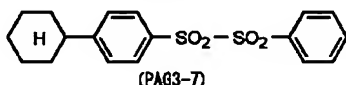
(PAG3-4)



(PAG3-5)



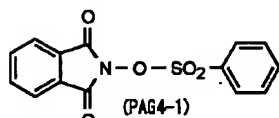
(PAG3-6)



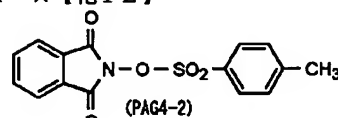
(PAG3-7)

【0042】

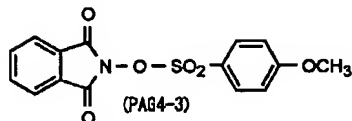
★ ★【化12】



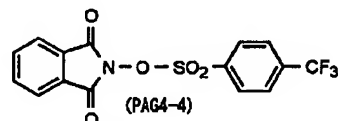
(PAG4-1)



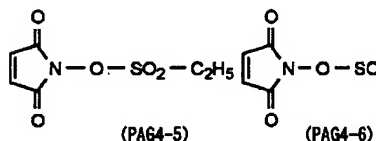
(PAG4-2)



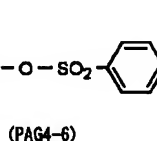
(PAG4-3)



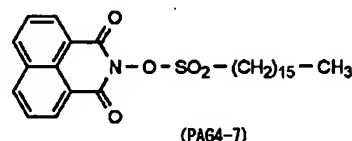
(PAG4-4)



(PAG4-5)



(PAG4-6)



(PAG4-7)

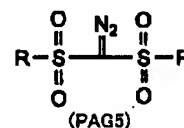
【0043】(3) 下記一般式 (PAG5) で表される  
ジアゾジスルホン誘導体。

☆

【0044】

【化13】

☆



(PAG5)

【0045】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、

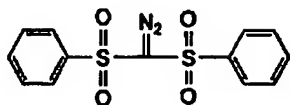


15

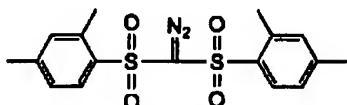
これらに限定されるものではない。

【0046】

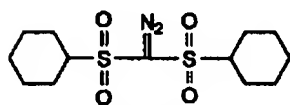
【化14】



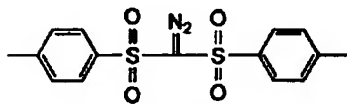
(PAG5-1)



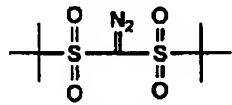
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)

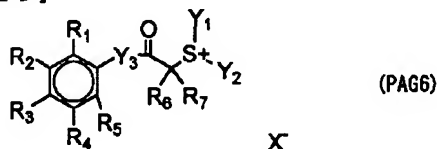


(PAG5-5)

【0047】また、上記化合物の他に、下記一般式 (PAG6) で表される化合物も本発明の成分 (A) の酸発生剤として有効に用いられる。

【0048】

【化15】



(PAG6)

【0049】式 (PAG6) 中、 $R_1 \sim R_5$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$  のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 $R_6$  及び  $R_7$  は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 $Y_1$  及び  $Y_2$  は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 $Y_1$  と  $Y_2$  とが結合して環を形成してもよい。 $Y_3$  は、単結合または2価の連結基を表す。 $X^-$  は、非求核性アニオンを表す。但し、 $R_1$  から  $R_5$  の少なくとも1つと  $Y_1$  又は  $Y_2$  の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 $R_1$  から  $R_5$  の少なくとも1つと  $R_6$  又は  $R_7$  の少なくとも1つが結合して環を

16

形成する。尚、 $R_1$  から  $R_7$  のいずれか、若しくは、 $Y_1$  又は  $Y_2$  のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (PAG6) の構造を2つ以上有していてもよい。

【0050】 $R_1 \sim R_7$  のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$  のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_7$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$  のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6~14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$  のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0051】 $Y_1$  及び  $Y_2$  のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0052】 $Y_1$  及び  $Y_2$  のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0053】ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6~14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。 $Y_1$  及び  $Y_2$  のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0054】 $Y_1$  と  $Y_2$  とは結合して、式 (PAG6) 中の  $S^+$  とともに、環を形成してもよい。この場合、 $Y_1$  と  $Y_2$  とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4~10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。また、 $Y_1$  と  $Y_2$  と結合して、式 (PAG6) 中の  $S^+$  とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0055】上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）で置換されていてもよい。また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0056】 $Y_3$ は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （ $R$ は、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0057】 $X^-$ の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0058】アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等を挙げることができる。アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0059】上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0060】ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数

1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 $n$ -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、 $sec$ -ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

【0061】アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0062】上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおける同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0063】その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

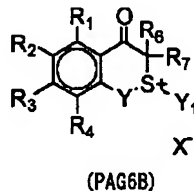
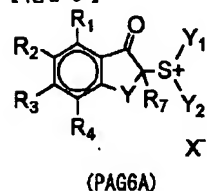
【0064】尚、本発明の式（PAG6）において、 $R_1$ から $R_5$ の少なくとも1つと $Y_1$ 又は $Y_2$ の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 $R_1$ から $R_6$ の少なくとも1つと $R_6$ 又は $R_7$ の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式（PAG6）に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光

分解能が向上する。また、 $R_1$ から $R_7$ のいずれか、若しくは、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG6)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0065】さらに式(PAG6)の化合物は、下記一般式(PAG6A)又は(PAG6B)であるのが好ましい。

【0066】

【化16】



【0067】式(PAG6A)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 及び $X^-$ は、上記式(PAG6)中のものと同様であり、 $Y$ は、単結合又は2価の連結基を表す。式(PAG6B)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 及び $X^-$ は、上記式(PAG6)中のものと同様であり、 $Y$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0068】 $Y$ は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C$

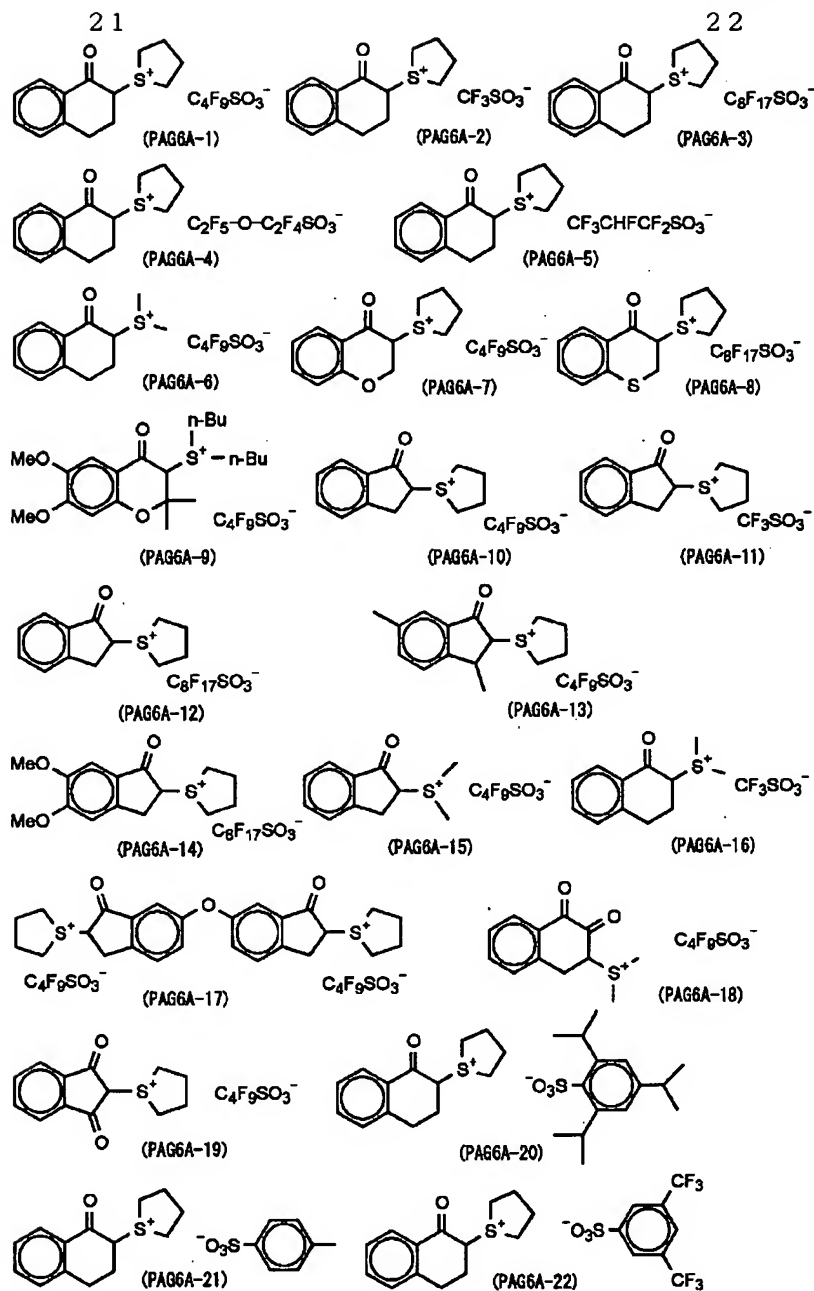
$ONR-$ ( $R$ は、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。式(PAG6A)中、 $Y$ としてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ +シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0069】式(PAG6A)に示す化合物は、対応する $\alpha$ -ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンシリルエノールエーテルに変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(1B)に示す化合物は、アルールアルキルスルフィドに $\alpha$ -又は $\beta$ -ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ることができる。

【0070】以下に、上記式(PAG6)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

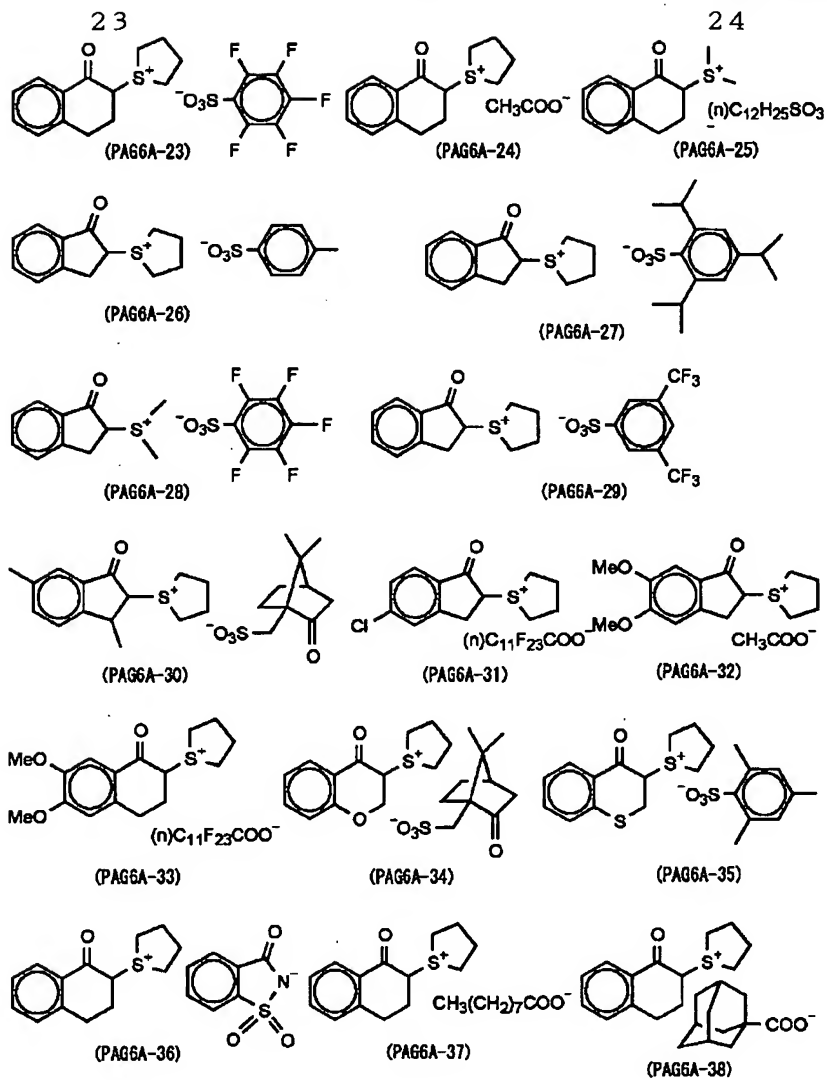
【0071】

【化17】



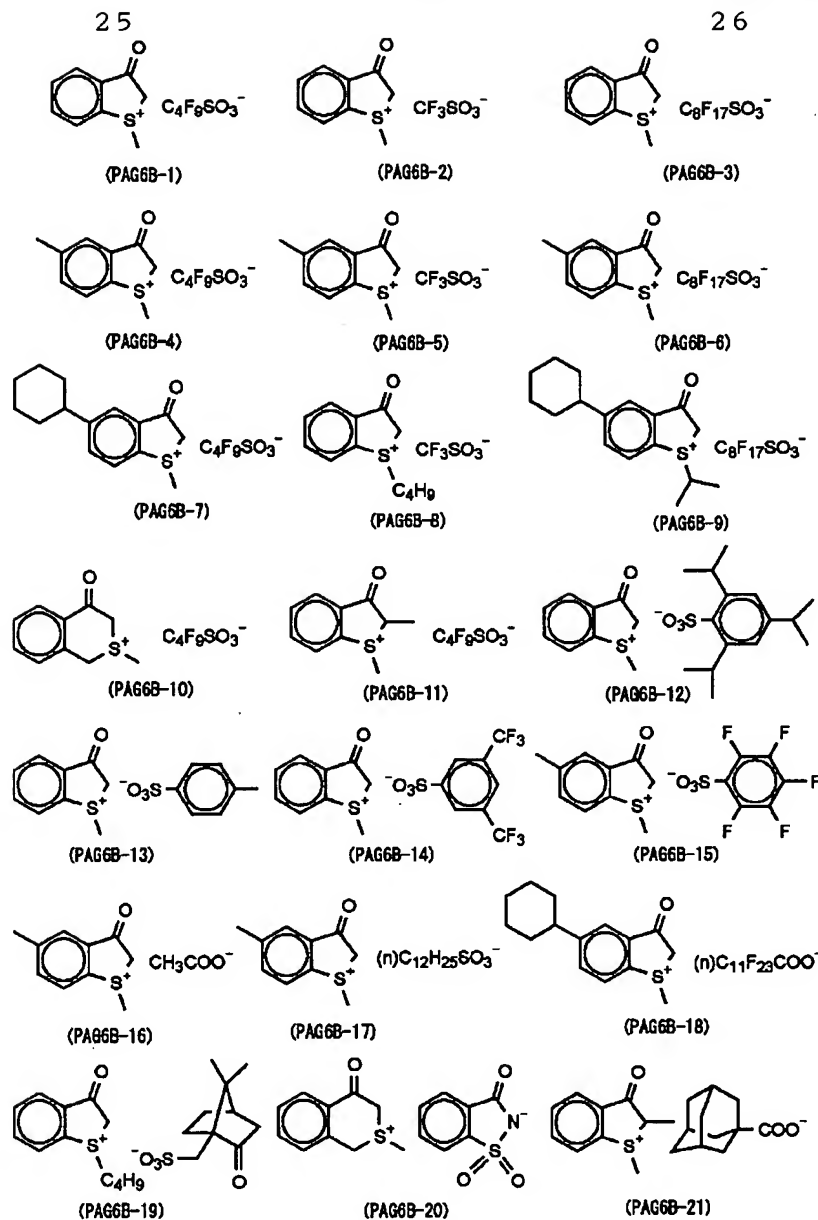
【0072】

\* \* 【化18】



【0073】

\* \* 【化19】



【0074】上記一般式(PAG6)で表される酸発生剤の具体例において、(PAG6A-1)～(PAG6A-30)及び(PAG6B-1)～(PAG6B-12)がより好ましい。

【0075】上記一般式(PAG6)で表される酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

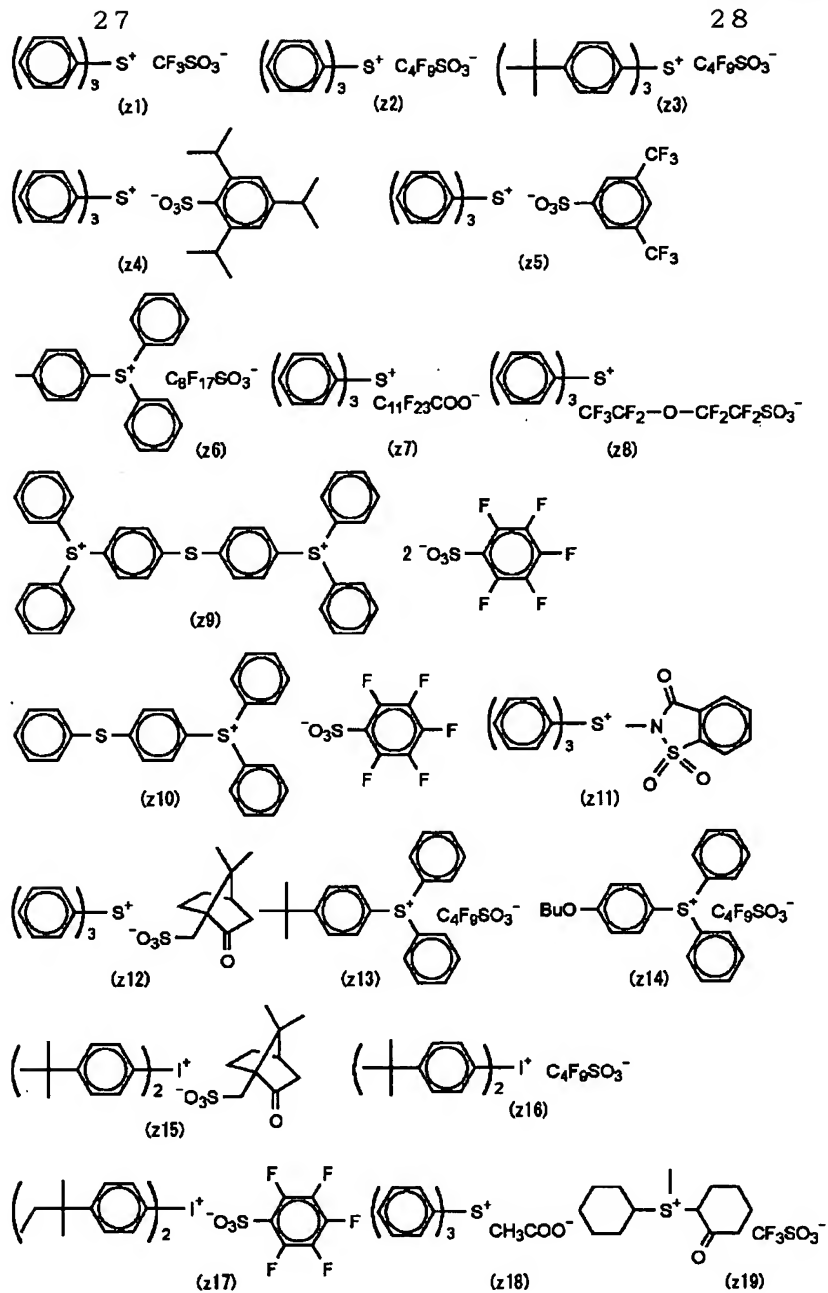
【0076】(A)成分の化合物の本発明のポジ型レジ\*

\* スト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%である。

【0077】(A)成分の化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

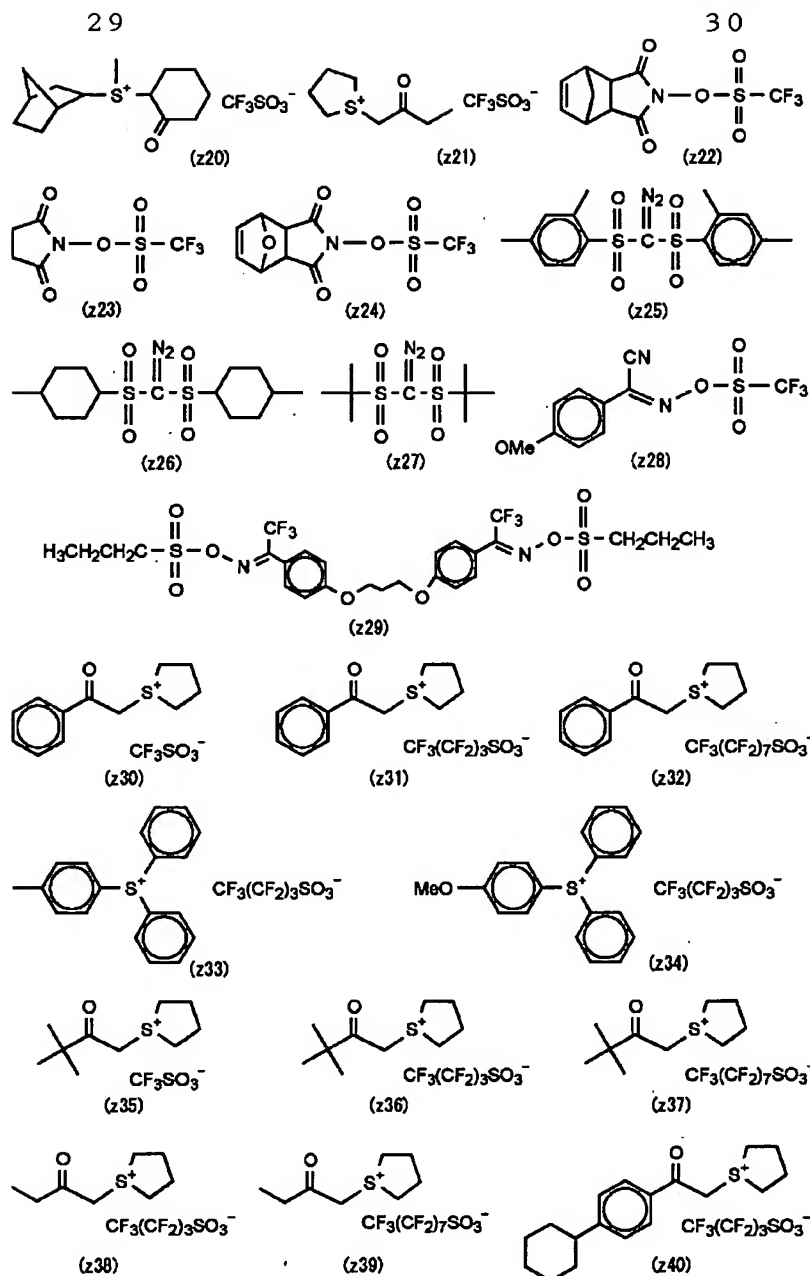
【0078】

【化20】



【0079】

\* \* 【化21】



## 【0080】(B) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、水には不溶であり、アルカリ水溶液には可溶な樹脂である。アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。(2-1)本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の好ましい態様の1つは、上記一般式(1)で表わされる構造単位を含有する樹脂である。一般式

(1)で表わされる構造単位以外に、他の繰返し構造単位を含んでいてもよい。

【0081】一般式(1)中、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲ\*50

\*ン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>2</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。Aは単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>5</sub>-、-CO-O-R<sub>6</sub>-、-CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>-を表す。

【0082】R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>は同じでも異なっても



良く、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の単独、又はこれらの基とエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。R<sub>7</sub>は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。nは1~3の整数を表す。また複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して環を形成しても良い。

【0083】またR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のアルキル基としては、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げる事ができる。R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3~8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げる事ができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、a-ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げる事ができる。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>のアルケニル基としては、例えば炭素数2~8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げる事ができる。

【0084】R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のアリール基としては、例えば炭素数6~15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げる事ができる。R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>のアラルキル基としては、例えば炭素数7~12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0085】R<sub>1</sub>のハロアルキル基としては、例えば炭素数1~4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0086】R<sub>2</sub>のアシル基としては、例えば炭素数1~8個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ヒバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0087】A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のアルケニレン基としては、

好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等の炭素数2~6個のものが挙げられる。

【0088】A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6~12個のものが挙げられる。

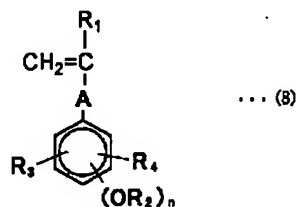
【0089】これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0090】また、複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4~7員環が挙げられる。

【0091】本発明に用いられる一般式(1)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、下記モノマー(8)、必要により他の重合性モノマーをラジカル重合、リビングアニオン重合することにより目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

【0092】

【化22】



【0093】一般式(8)に於けるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、A及びnは、一般式(1)に於けるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、A及びnと同義である。

【0094】アルカリ可溶性樹脂は、一般式(1)で表される繰返し構造単位のみからなる樹脂であっても良いが、更に本発明のレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0095】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外の

酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0096】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $\alpha$ -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 $\alpha$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0097】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 $\alpha$ -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0098】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $\alpha$ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0099】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 $\alpha$ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N, N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；

アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0100】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0101】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0102】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボキシスチレン；

【0103】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコ

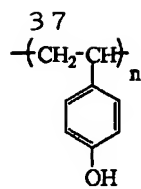
ン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0104】この中で、カルボキシスチレン、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

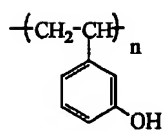
【0105】以下に一般式（1）で表される繰返し構造単位を有する樹脂の好ましい具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0106】

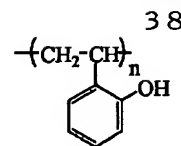
【化23】



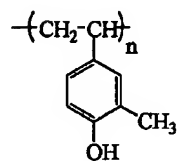
(1)



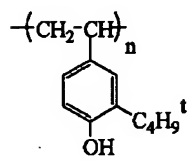
(2)



(3)



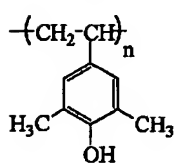
(4)



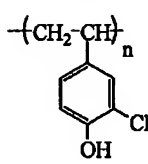
(5)



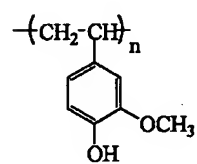
(6)



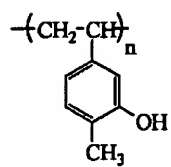
(7)



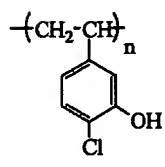
(8)



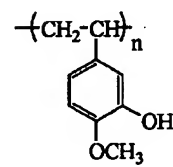
(9)



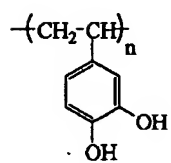
(10)



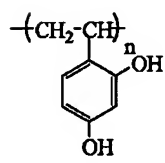
(11)



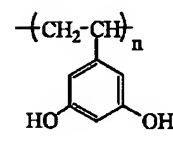
(12)



(13)



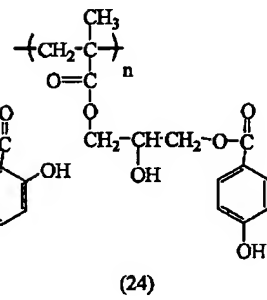
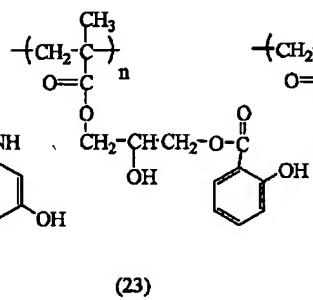
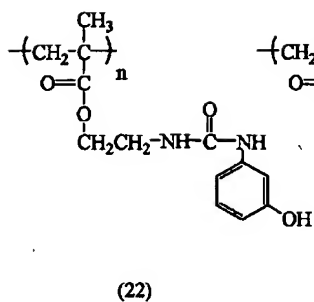
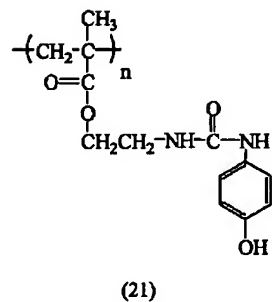
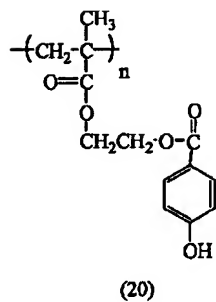
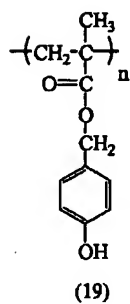
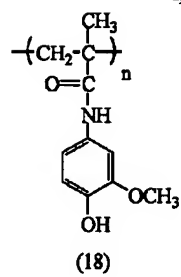
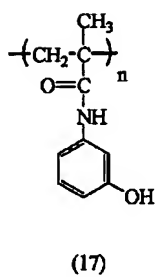
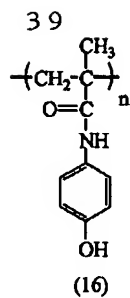
(14)



(15)

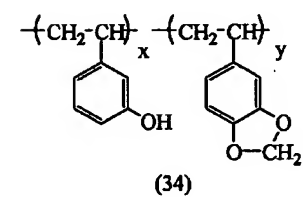
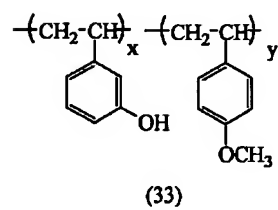
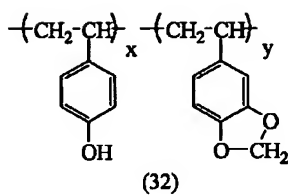
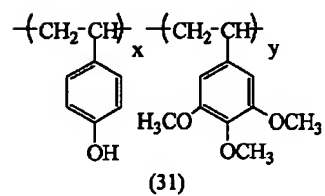
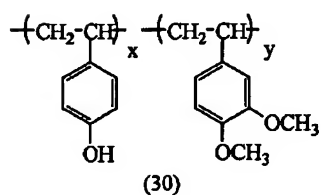
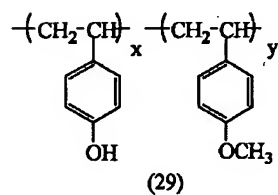
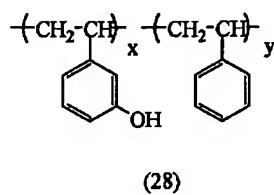
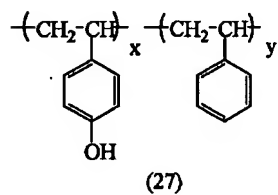
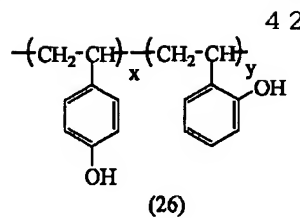
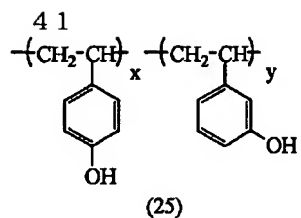
【0107】

\* \* 【化24】



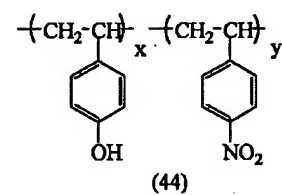
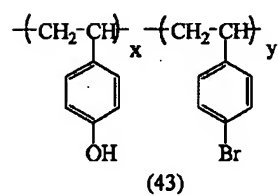
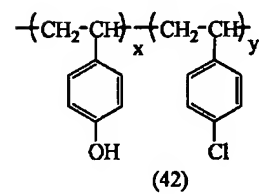
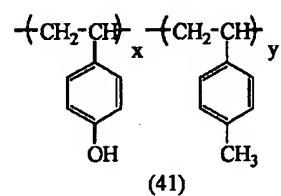
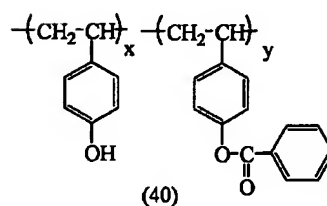
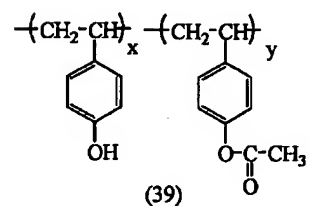
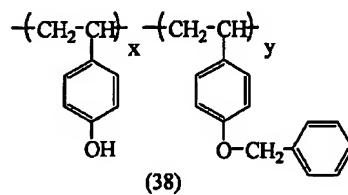
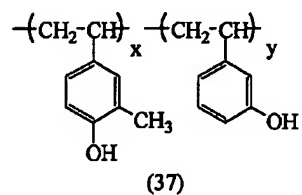
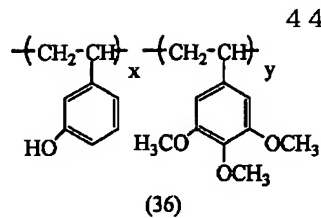
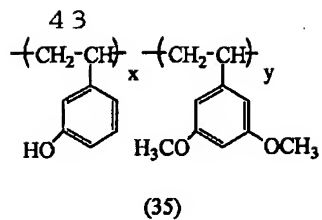
【0108】

\* 30 \* 【化25】



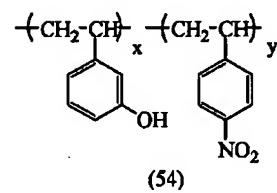
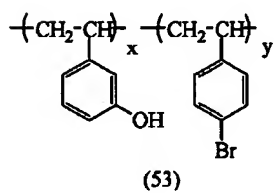
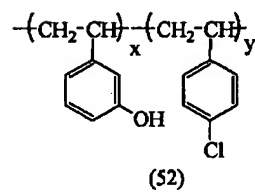
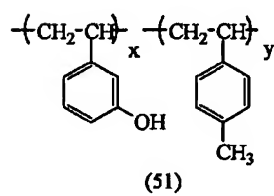
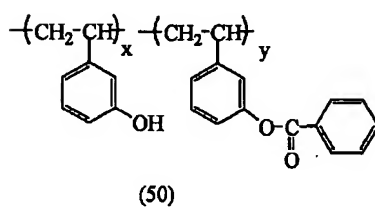
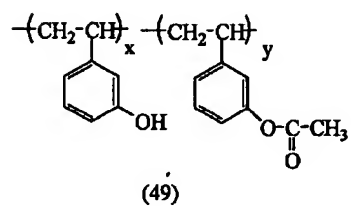
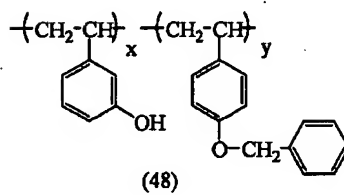
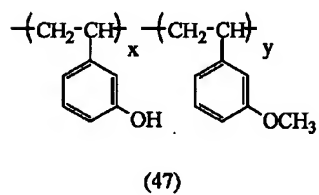
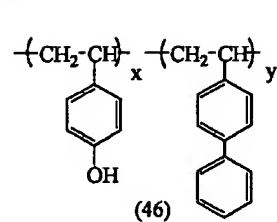
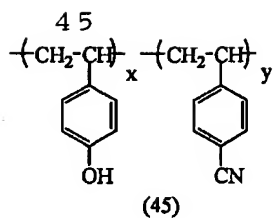
【0109】

\* \* 【化26】



【0110】

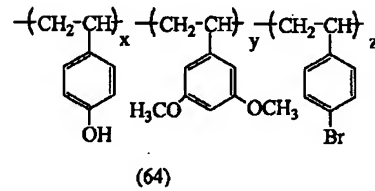
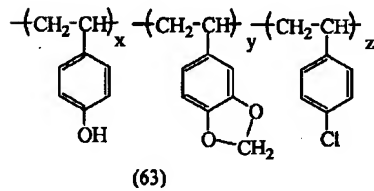
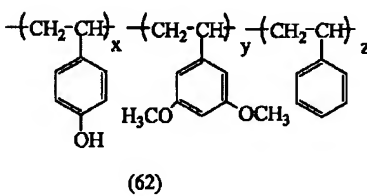
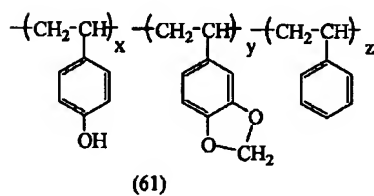
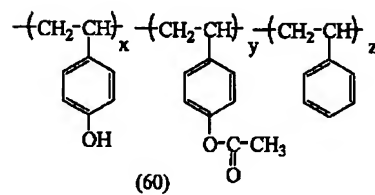
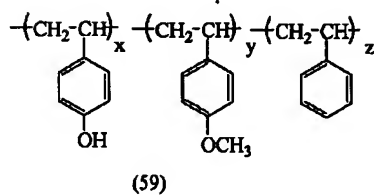
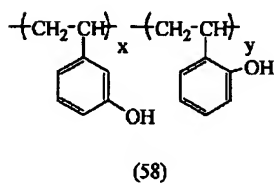
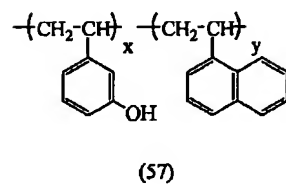
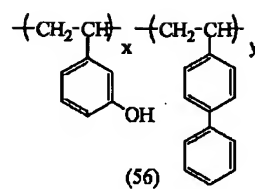
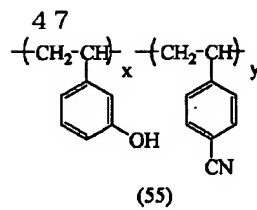
\* \* 【化27】



【0111】

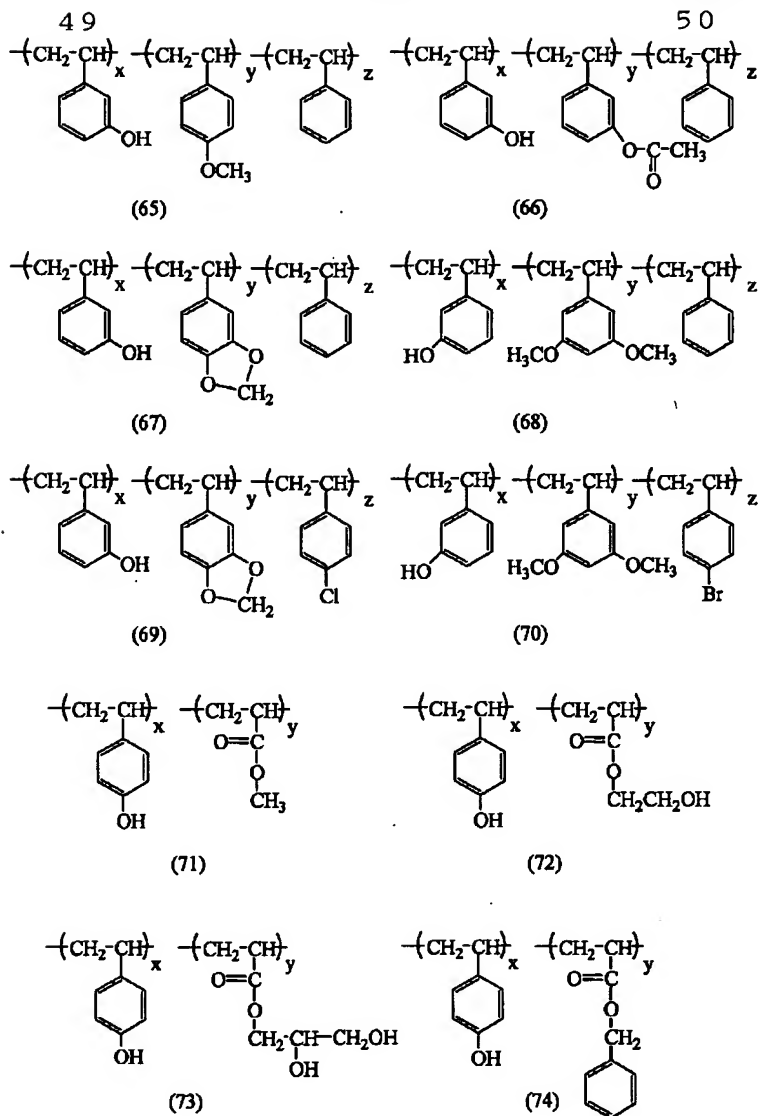
\* \* 【化28】





【0112】

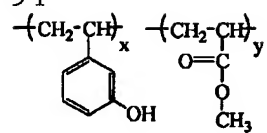
\* \* 【化29】



【0113】

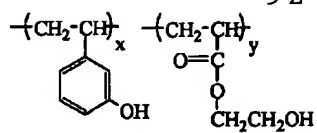
\* \* 【化30】

51

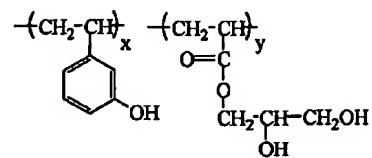


(75)

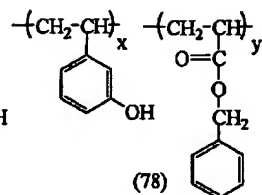
52



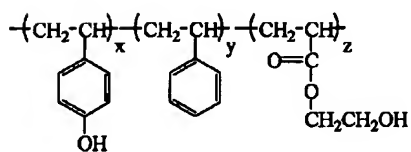
(76)



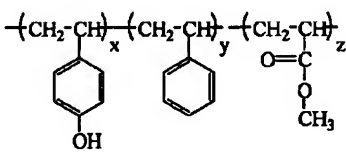
(77)



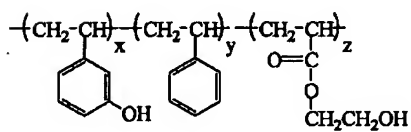
(78)



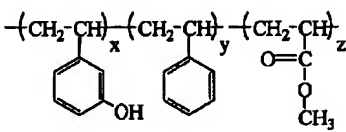
(79)



(80)



(81)

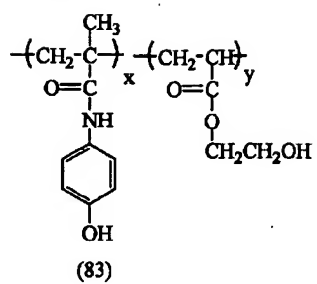


(82)

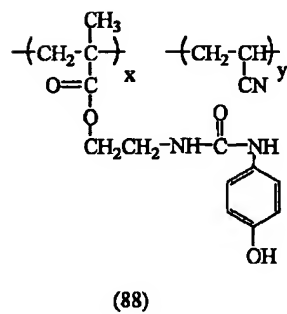
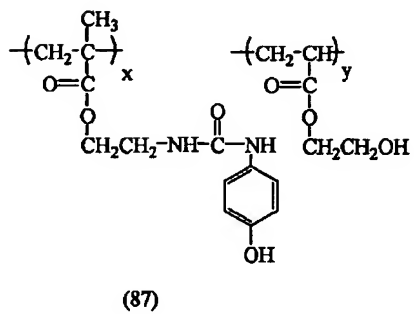
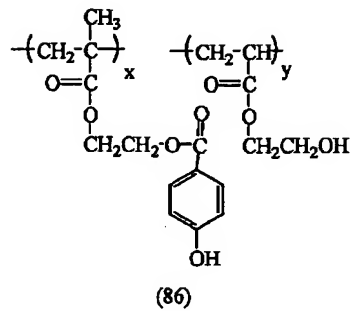
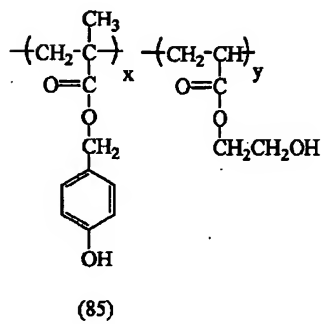
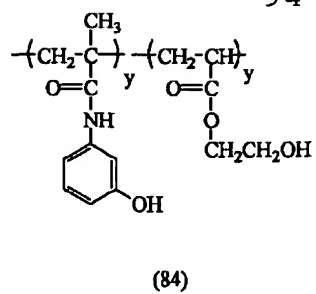
【0114】

\* \* 【化31】

53

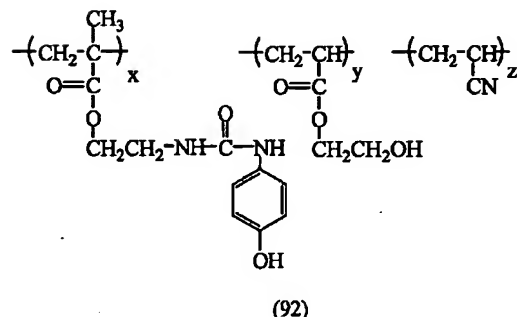
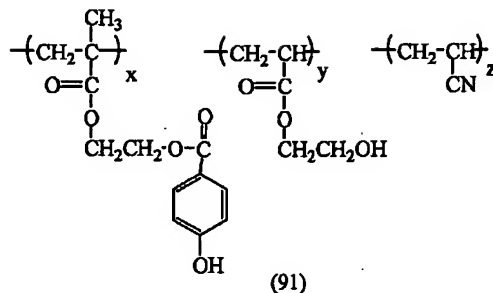
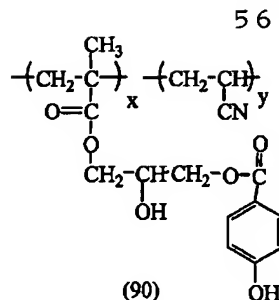
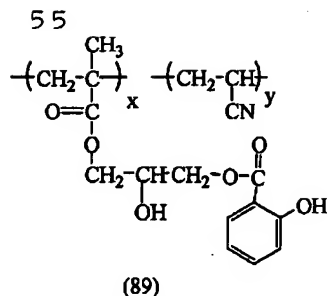


54



【0115】

\* \* 【化32】



【0116】上記具体例中のnは正の整数を表す。x、y、zは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、x=10~95、y=5~90、好ましくはx=40~90、y=10~60の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、x=10~90、y=5~85、z=5~85、好ましくはx=40~80、y=10~50、z=10~50の範囲で使用される。

【0117】一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の分子量は重量平均で3,000を超え300,000であり、好ましくは3,000を超え100,000の範囲で使用される。分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。一般式(1)で表される繰り返し構造単位の含有量は、全体の樹脂に対して、5~100モル%、好ましくは10~90モル%である。

【0118】本発明に用いられる一般式(1)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、Macromolecules (1995), 28(11), 3787~3789, Polym. Bull. \*50

30\* (Berlin) (1990), 24(4), 385~389, 特開平8-286375に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0119】ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0120】(2-2)本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の他の好ましい態様の1つは、下記条件(a)および(b)を満たす。

(a)炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること。

(b)該芳香環のπ電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に前記式(1)の関係が成り立つこと。

【0121】ここで、Nπは、π電子総数を表し、N loneは該置換基としての炭素数1以上12以下の直鎖

状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。

【0122】特に、式(1)中の $N\pi + (1/2)N_{\text{one}}$ は、10~40の範囲であることが二次電子を発生しやすい構造であるため好ましい。好ましい芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビフェニル等を挙げることができ、好ましい芳香環上の置換基としては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピル基等を挙げることができる。また、 $\pi$ 電子総数 $N\pi$ が10以上となる芳香環(例えばナフタレン環、アントラセン環またはフェナントレン環、ビフェニルのような芳香環)であれば、この芳香環上の置換基は非共有電子対を有さない基( $N_{\text{one}}=0$ となる基)であっても良く、例えば、水素、飽和アルキル基などを挙げることができる。

【0123】(2-2-1)より具体的には、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、前記一般式(3)~(7)で表される繰り返し単位を構成成分として有することが好ましい。

【0124】一般式(3)~(7)において、 $R_{101}$ は、水素原子あるいはメチル基を表す。Lは二価の連結基を表す。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_g$ 、 $R_h$ 、 $R_i$ 、 $R_j$ 、 $R_k$ 、 $R_l$ はそれぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成しても良い。 $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は0~3までの整数を表し、 $l+m+n=2, 3$ 、 $p+q+r=0, 1, 2, 3$ 、 $s+t+u=0, 1, 2, 3$ 、 $v+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

【0125】 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ の例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。また、互いに連結して、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環を形成するものも例として挙げられる。

【0126】 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_g$ 、 $R_h$ 、 $R_i$ 、 $R_j$ 、 $R_k$ 、 $R_l$ の例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。 $R_d \sim R_f$ 、 $R_g \sim R_i$ 又は $R_j \sim R_l$ は、ジオキソール環、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール

環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環を形成するものも例として挙げられる。

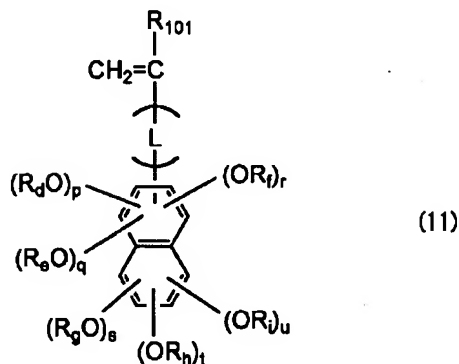
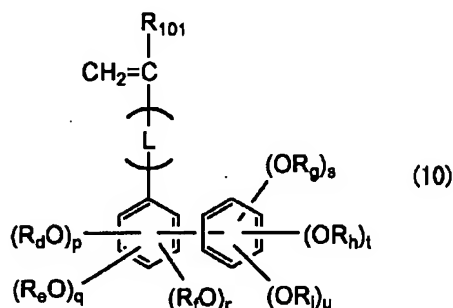
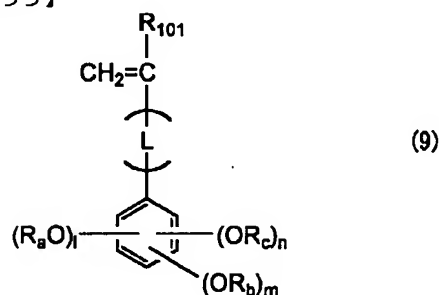
【0127】Lの例としては、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ などが挙げられる。

【0128】Yの表す各芳香環における、主鎖に結合する結合手、あるいは置換基に結合する結合手の位置は芳香環上のいずれでも良い。

【0129】これらは、下記(9)~(13)のモノマーの単独重合、或いは必要により前記と同様の他の共重合モノマーとの共重合によって得ることができる。

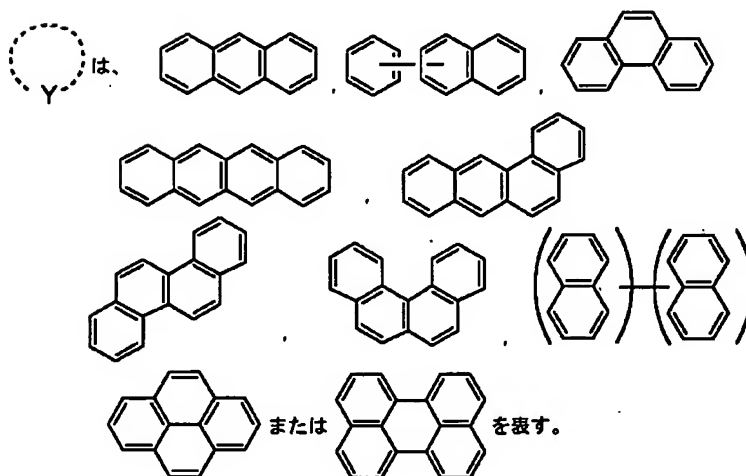
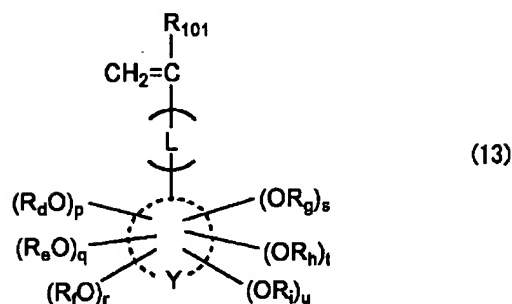
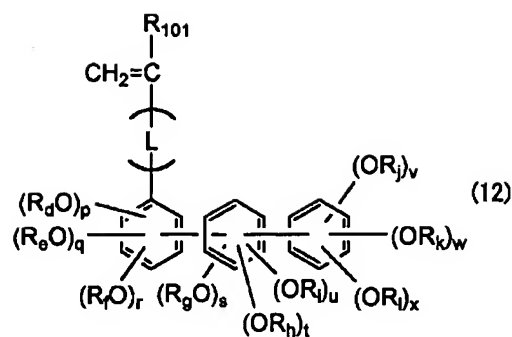
【0130】

【化33】



【0131】

【化34】

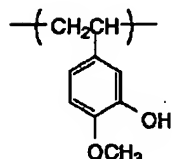
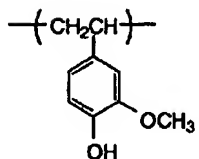
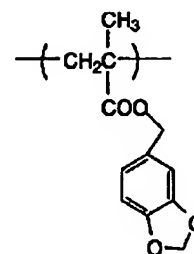
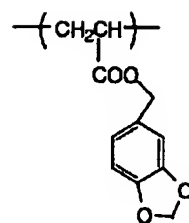
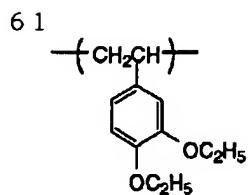
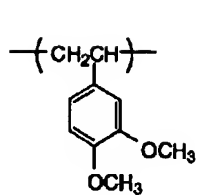


上記において、 $\text{R}_{1a}$ 、 $\text{R}_{101}$ 、 $\text{R}_a \sim \text{R}_l$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$ 、 $x$ は、前記と同義である。上記の内、分子内に水酸基を有するモノマーを使用する場合は、あらかじめ水酸基を保護しておき重合後に保護基を外す方法が好ましい。また、酸分解性の基で保護する場合も、ポリマー合成終了後に保護基を導入する方法が一般的である。

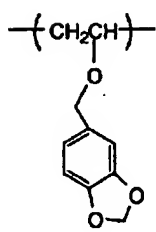
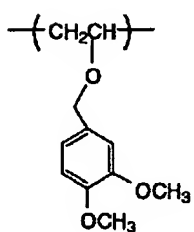
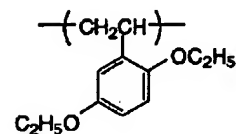
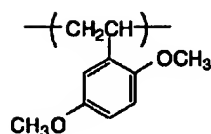
【0132】これらの構造の好ましい具体例を以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0133】

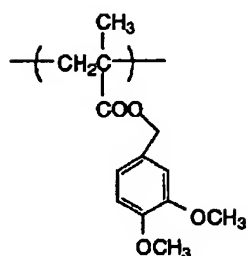
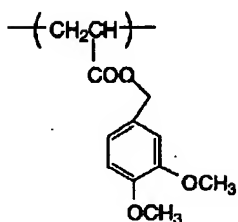
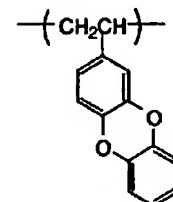
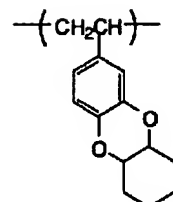
【化35】



10

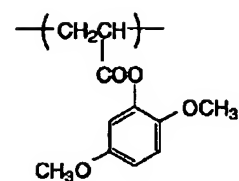
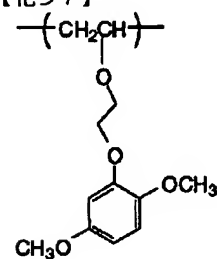


20



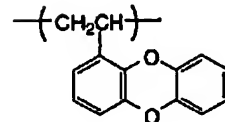
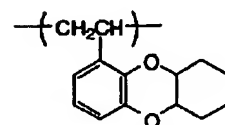
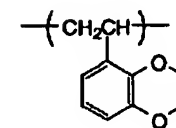
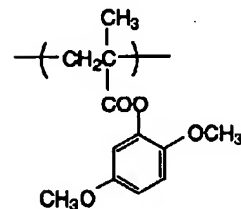
【0135】  
【化37】

30



【0134】  
【化36】

40

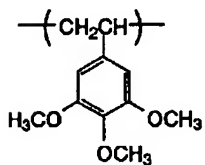
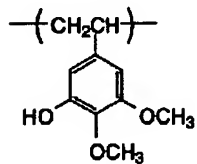
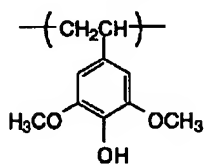
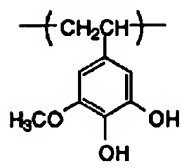
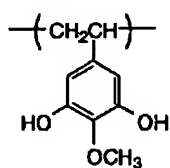
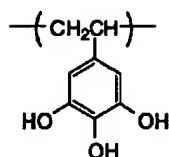
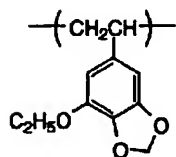
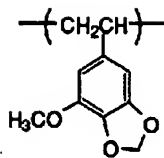
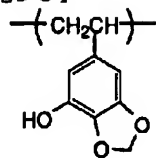


50



【0136】

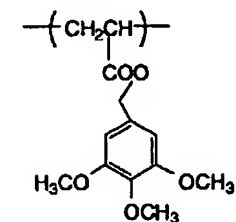
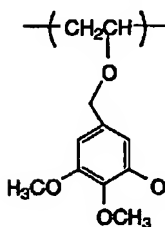
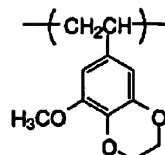
【化38】



【0137】

【化39】

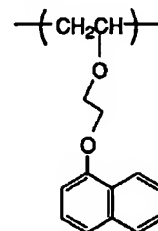
10



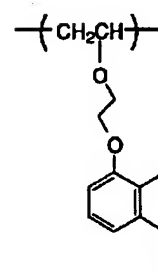
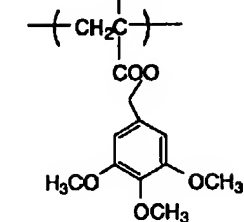
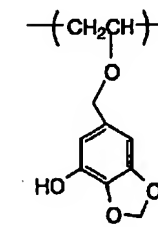
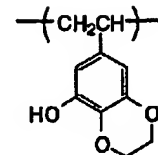
20

【0138】

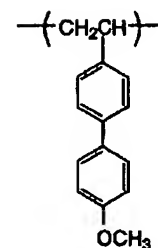
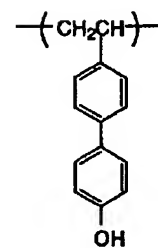
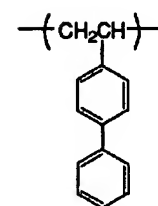
【化40】



30



40



【0139】

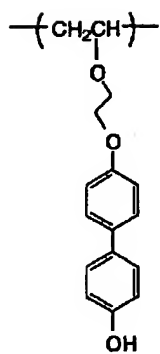
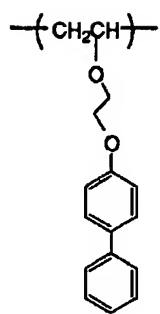
50 【化41】

(34)

特開2003-262959

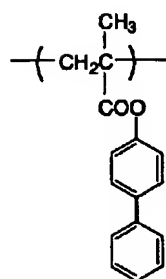
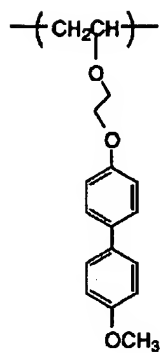
66

65

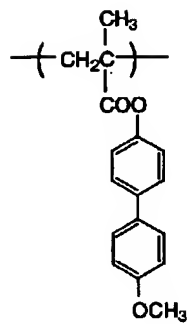
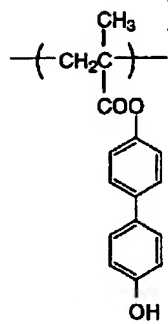


【0140】  
【化42】

10



20



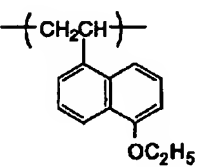
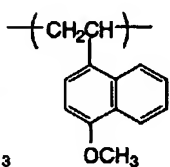
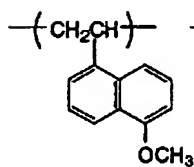
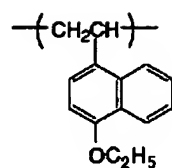
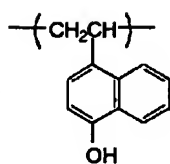
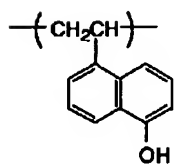
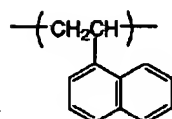
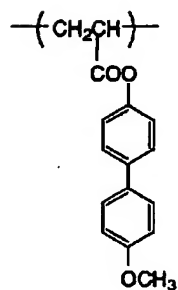
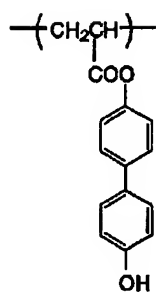
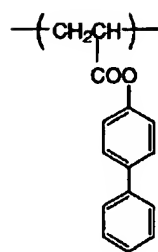
30

(35)

特開2003-262959

67

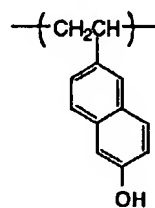
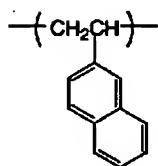
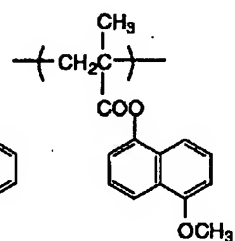
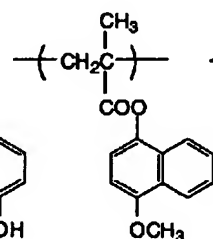
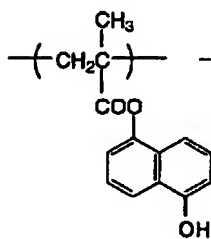
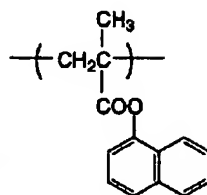
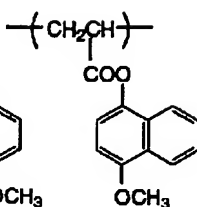
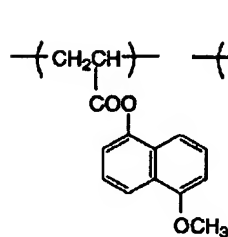
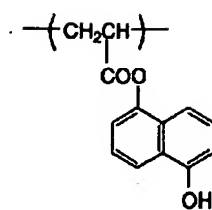
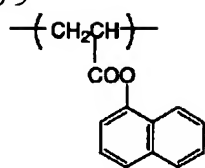
68



【0141】

\* \* 【化43】

69



【0142】

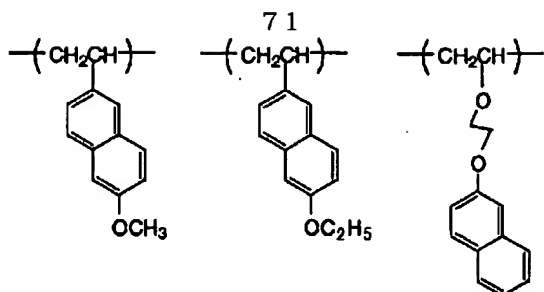
【化44】

30

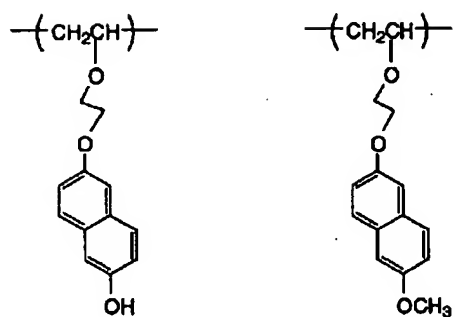
(37)

特開2003-262959

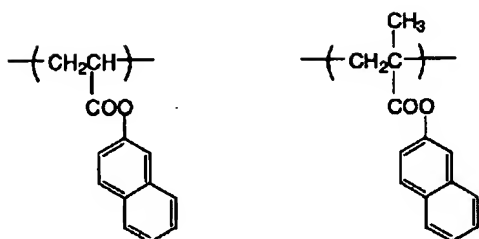
72

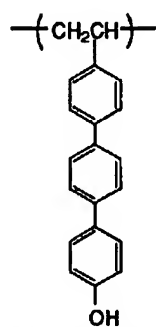
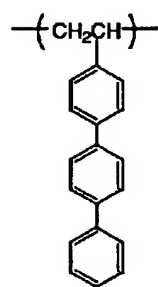
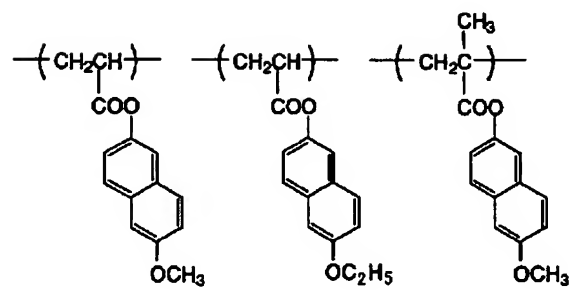
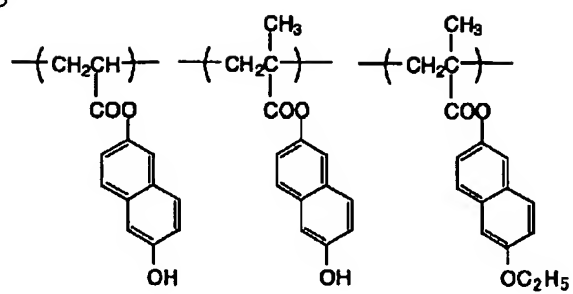


【0143】  
【化45】

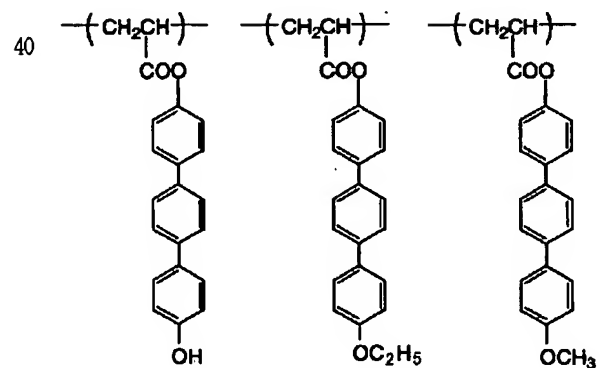
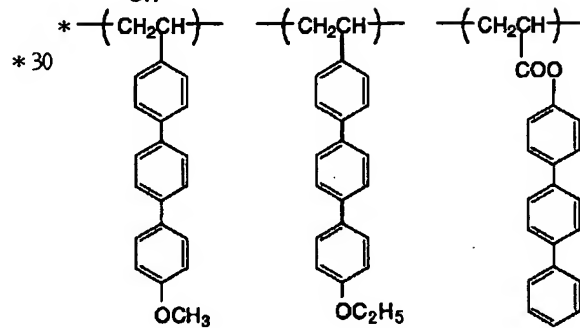


20





【0144】  
【化46】



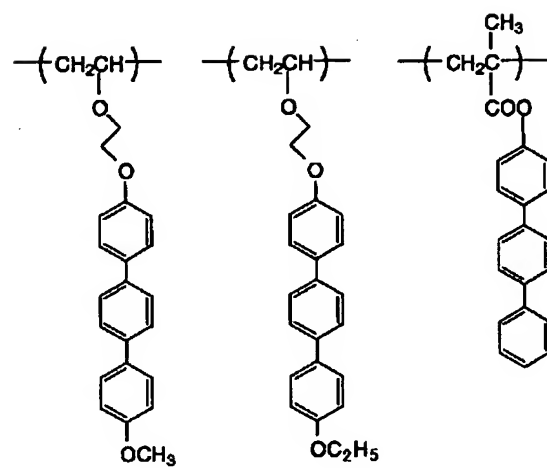
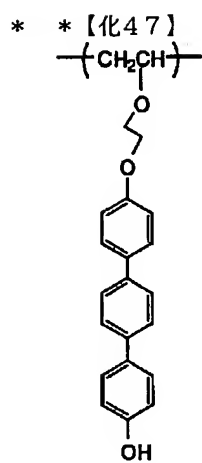
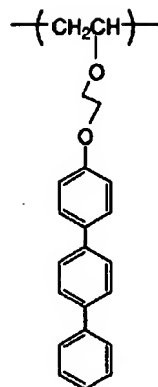
(39)

特開2003-262959

76

75

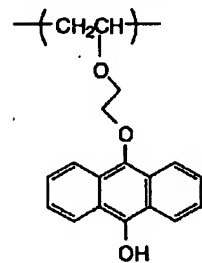
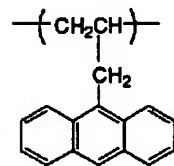
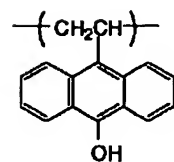
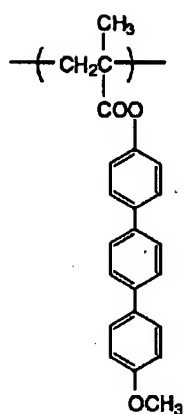
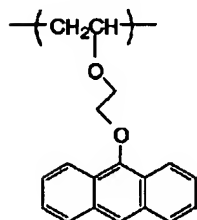
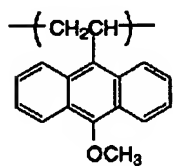
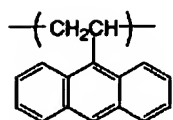
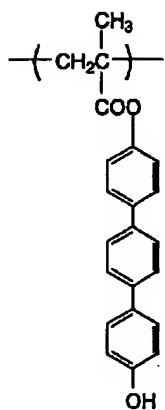
【0145】



【0146】

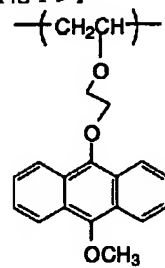
【化48】

30

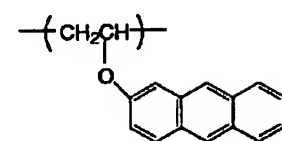
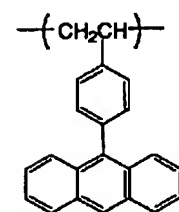


【0147】

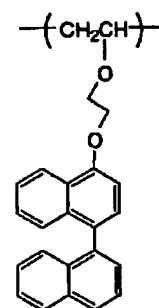
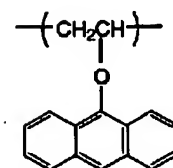
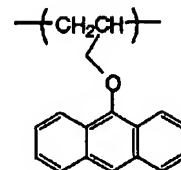
【化49】



10



20



【0148】

【化50】

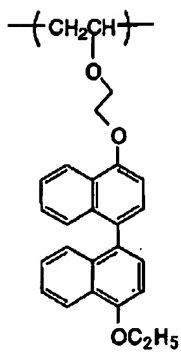
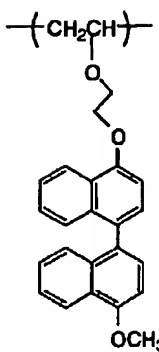
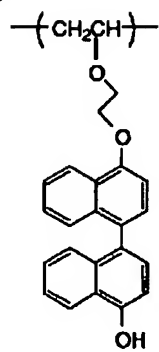
30



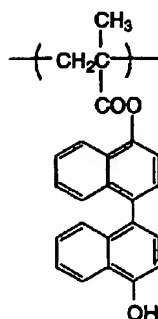
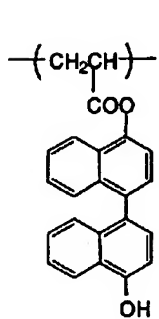
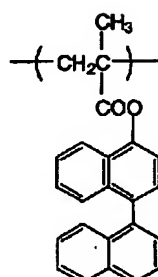
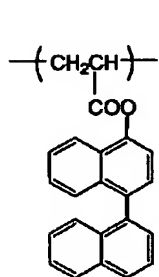
(41)

特開2003-262959

79



80

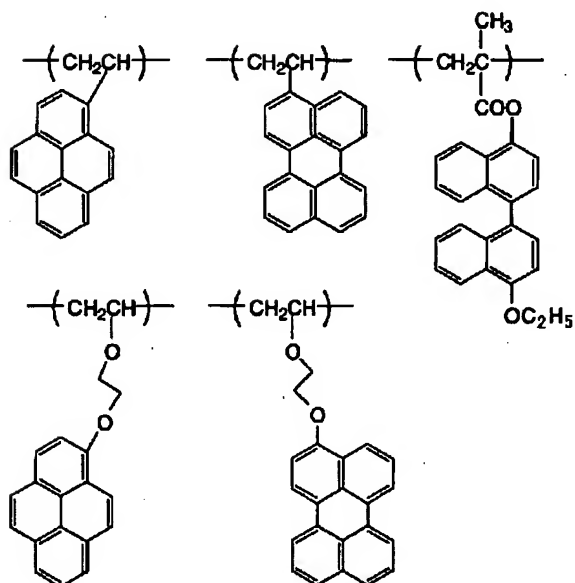
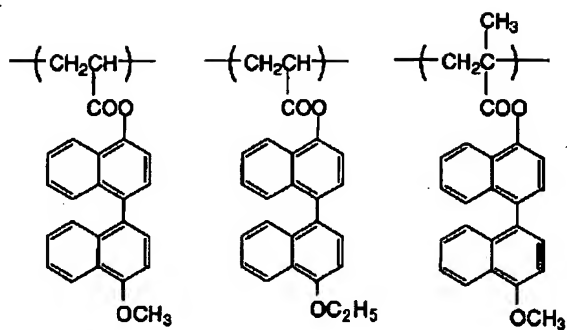


【0149】

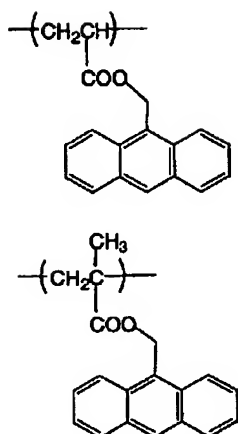
\* \* 【化51】

81

82



【0150】  
【化52】



【0151】(2-2-2) 更に、本発明に於けるアル\*

30\*カリ可溶性樹脂として、部分アルキルエーテル化したポリヒドロキシスチレン及びヒドロキシスチレン/スチレン共重合体も好ましい。

【0152】部分アルキルエーテル化されたポリヒドロキシスチレンに於いて、アルキルエーテル化されたフェノール単位(mol)/フェノール単位(mol)は、1/99~30/70の範囲が好ましい。

【0153】ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体に於いて、ヒドロキシスチレン単位(mol)/スチレン単位(mol)は、70/30~95/5の範囲が好ましい。

40

【0154】以下に、本発明に於ける部分アルキルエーテル化したポリヒドロキシスチレンの好ましい具体例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0155】

【化53】

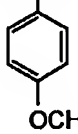

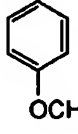
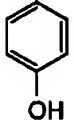
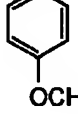
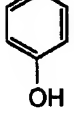
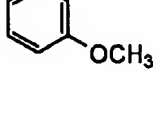
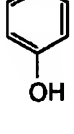
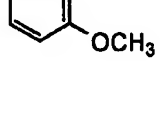
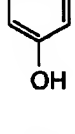
(43)

特開2003-262959

83

84  
Mw/Mn

Mw

$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}\text{-}$ 	11,300	1.51
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_5\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{95}\text{-}$ 	10,600	2.18
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{15}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	12,500	1.95
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}\text{-}$ 	9,800	1.78
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_5\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{95}\text{-}$ 	12,800	1.69

【0156】

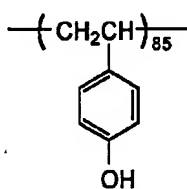
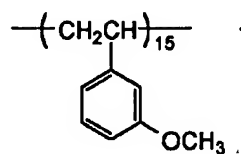
\* \* 【化54】

(44)

特開2003-262959

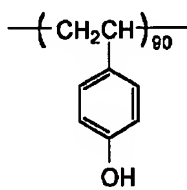
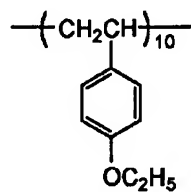
85

Mw

86  
Mw/Mn

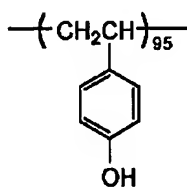
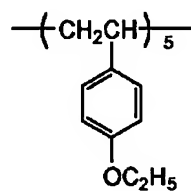
13,100

2.41



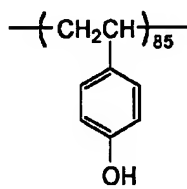
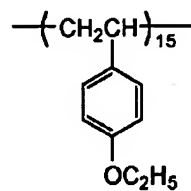
11,400

1.89



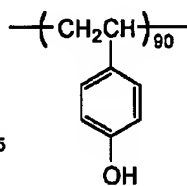
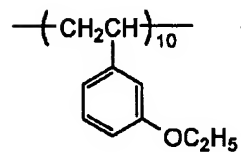
8,900

1.51



9,800

2.33



12,800

1.94

【0157】

\* \* 【化55】

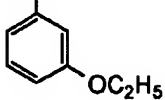
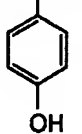
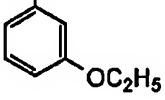
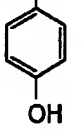
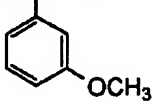
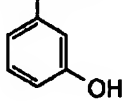
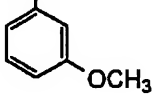
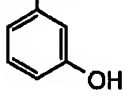
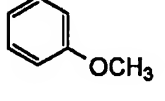
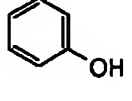
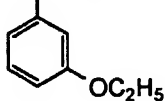
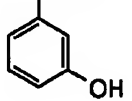
(45)

特開2003-262959

87

88  
Mw/Mn

Mw

$\text{-(CH}_2\text{CH)}_5\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{95}\text{-}$ 	10,100	2.00
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{15}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	11,800	1.95
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}\text{-}$ 	12,300	1.71
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_5\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{95}\text{-}$ 	11,500	1.79
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{15}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	9,600	2.30
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}\text{-}$ 	11,200	2.17

【0158】

\* \* 【化56】

(46)

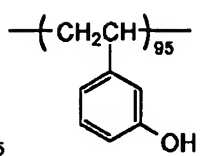
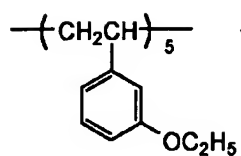
特開2003-262959

89

90

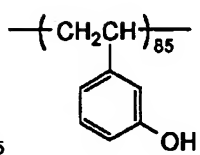
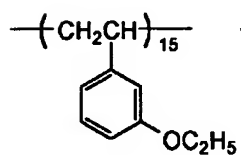
Mw

Mw/Mn



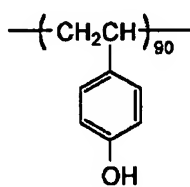
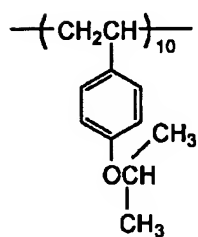
8,900

1.96



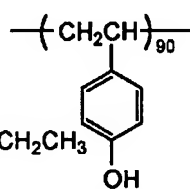
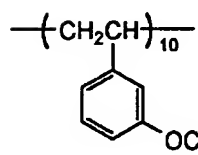
11,200

2.11



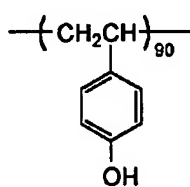
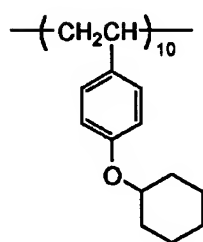
9,500

1.70



9,800

2.14

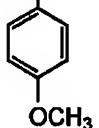
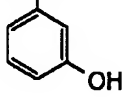
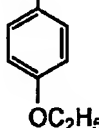
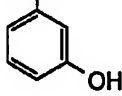
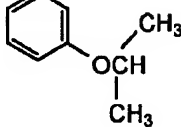
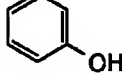
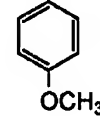
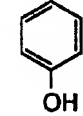


9,100

2.50

【0159】

\* \* 【化57】

91		Mw	92 Mw/Mn
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}$ 	10,200	2.47
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}$ 	12,700	2.13
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}$ 	9,100	1.57
【0160】			
$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}$ 	9,800	1.15

\* \* 【化58】

【0161】本発明における、上記(2-2-1)及び(2-2-2)に記載のアルカリ可溶性樹脂は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の方法によって合成できる。対応するモノマーを組み合わせてラジカル重合を行うのが最も簡便であるが、モノマーによってはカチオン重合、アニオン重合を利用した場合に、より好適に合成できる。また、重合開始種によってモノマーが重合以外の反応を起こす場合には、適当な保護基を導入したモノマーを重合し、重合後に脱保護することによって望む重合体を得ることができる。また、アルコキシを有する重合体については、対応する水酸基を有する重合体の水酸基をエーテル化反応を行うことによって望む重合体を得ることができる。重合法については、実験化学講座28高分子合成、新実験化学講座19高分子化学〔I〕等に記載されている。

【0162】上記アルカリ可溶性樹脂は、分子量が3,000を超え、300,000以下である。好ましくは、重量平均分子量が3,000を超え、100,000以下である。より好ましくは、重量平均分子量が3,000を超え、50,000以下である。

【0163】上記アルカリ可溶性樹脂の分子量分布(M※50

30※w/Mn)は、1.0~1.5であることが好ましく、これにより、特にレジストを高感度化することができる。なお、このような分子量分布のアルカリ可溶性樹脂は、上記合成方法において、リビングアニオン重合を利用することによって合成することができる。

【0164】(2-3)上記(2-1)、(2-2-1)、(2-2-2)以外の本発明に於いて用いることができる他のアルカリ可溶性樹脂

本発明において用いることができる他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシシスチレン、p-ポリヒドロキシシスチレン、水素化ポリヒドロキシシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシシスチレン、ヒドロキシシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-ヒドロキシシスチレン共重合体、ポリヒドロキシシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(ト-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5~30モル%のo

ーアセチル化物、O-(*t*-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0165】特に好ましい他のアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂及び $\alpha$ -ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 $\alpha$ -アルキル化、もしくは $\alpha$ -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は、下記の所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0166】所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0167】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\alpha$ -フェニルプロピルアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラ-

ル、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0168】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは2000~30000、より好ましくは2000~20000である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0169】こうして得られたアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。さらに好適なのは2,000~20,000の範囲である。感度が特に優れている点で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、2,000~9,000の範囲であり、より好ましくは2,500~9,000の範囲であり、さらに好ましくは3,000~9,000の範囲である。また、アルカリ可溶性樹脂の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、1.0~1.5となる(単分散ポリマー)ほうが現像残さが少なくなり好ましい。感度が特に優れている点で特に好ましいアルカリ可溶性樹脂の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、1.0~1.4であり、より好ましくは1.0~1.3であり、さらに好ましくは1.0~1.2である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。すべてのアルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として、通常30~90重量%、好ましくは50~80重量%である。

【0170】(C)酸により架橋する架橋剤  
本発明のネガ型レジスト組成物では、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤とともに、酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)を使用する。

(3)-1 架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3~5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少

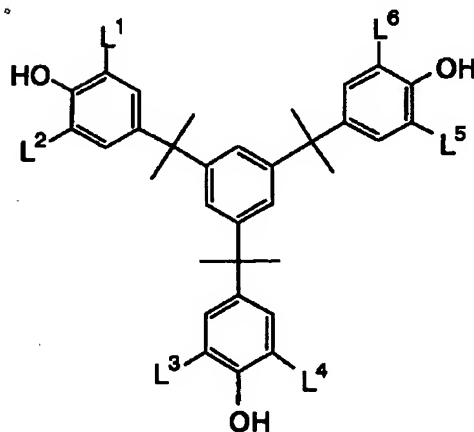
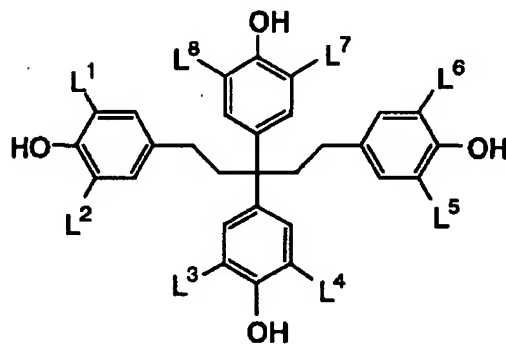
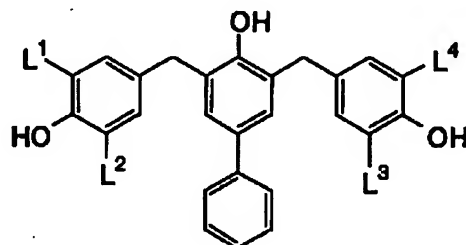
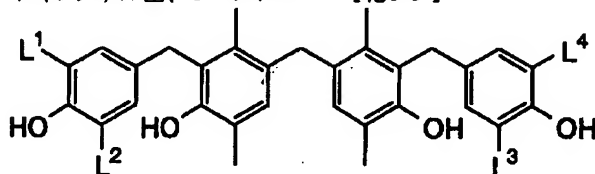


なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*i*-ブト\*

\*キシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロポキシ基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0171】

【化59】

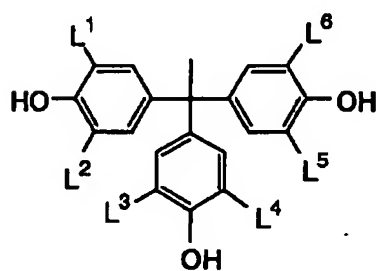
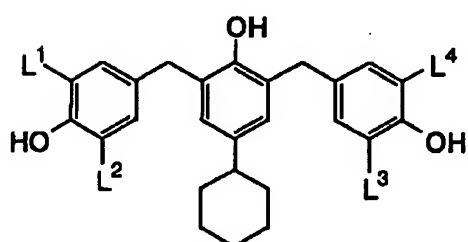
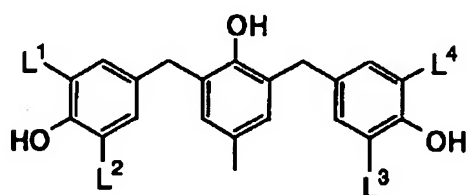
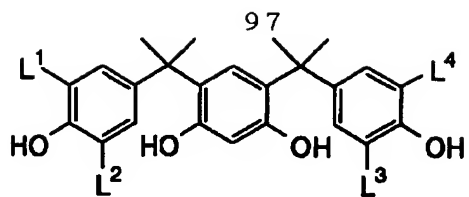


【0172】

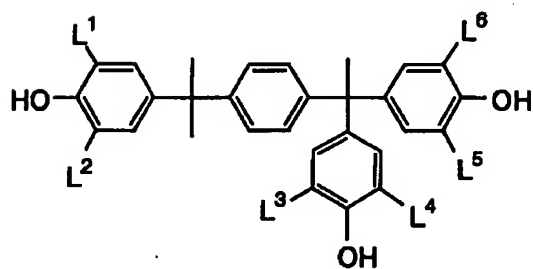
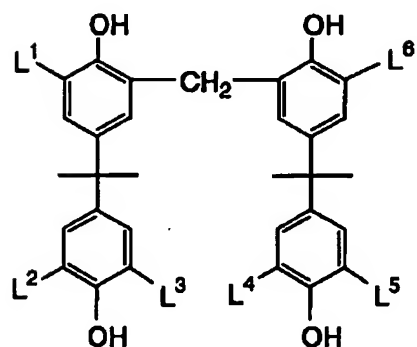
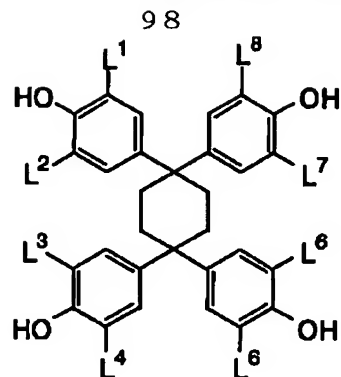
【化60】

(50)

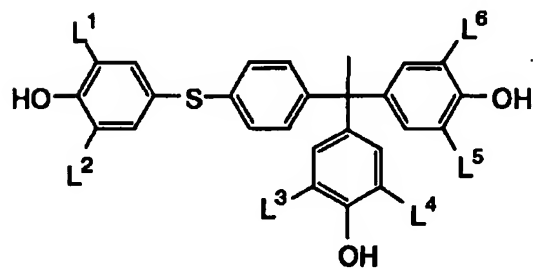
特開2003-262959



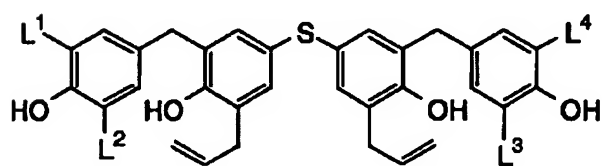
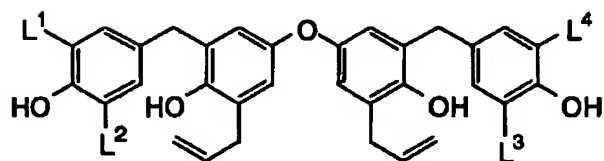
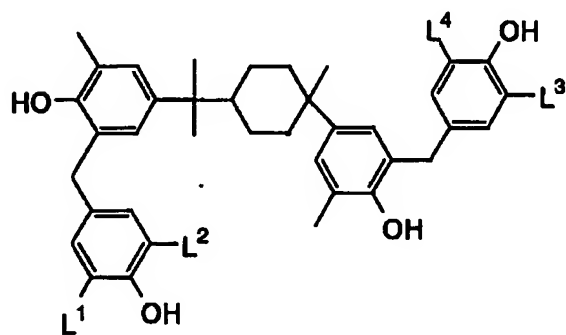
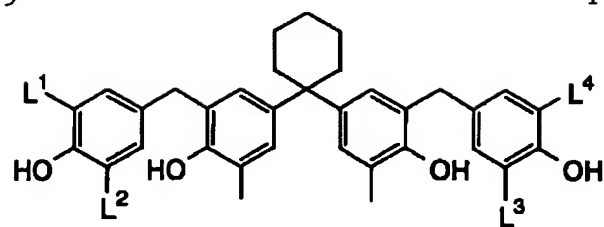
【0173】  
【化61】



30

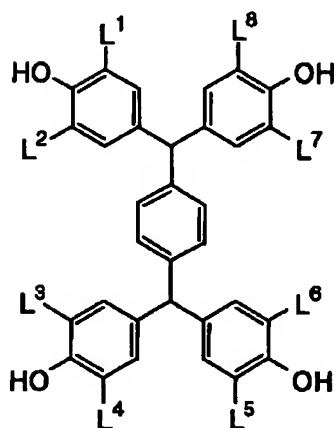
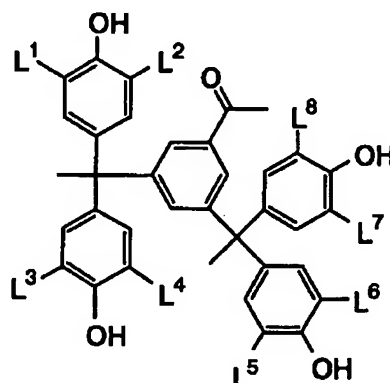
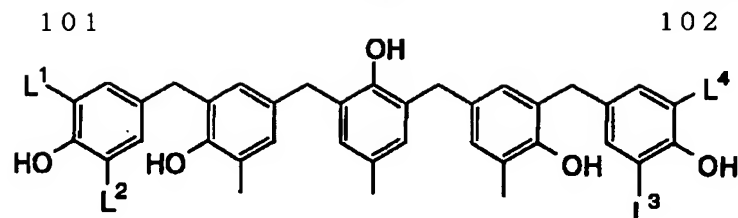


40 【0174】  
【化62】



【0175】

\* \* 【化63】



【0176】(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物(上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物)とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を $60^\circ\text{C}$ 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を $100^\circ\text{C}$ 以下で行うことが好ましい。具\*50

\*体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0177】(3)-2 上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合

物

(ii) エポキシ化合物

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

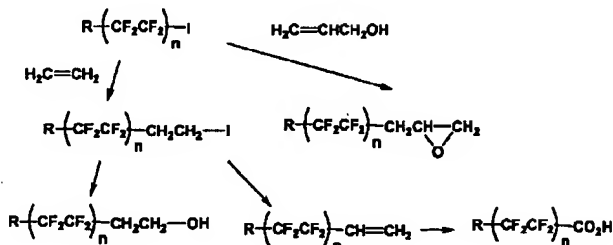
(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と記載する)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等(以下「ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等」)が挙げられる。更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0178】(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0179】本発明においては、上記のフェノール誘導体が好ましい。上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤(i)、(ii)を併用することもできる。その場合に、上記のフェノール誘導体と、併用する他の架橋剤との比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。

【0180】架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3~70重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像度が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の面で余り好まし\*

Scheme2



【0186】本発明の一般式(1)においては、R<sub>1</sub>は ※50※水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ

\*くない。

【0181】(D)フルオロ脂肪族基含有重合体

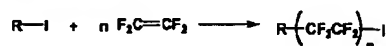
本発明で使用されるフルオロ脂肪族基含有重合体(D)は、上記一般式(1)で表されるモノマーに由来する繰返し単位を有する重合体(以降、フッ素系ポリマーともいう)である。本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記要件を満たすかぎり限定されないが、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、及びこれらに共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体が有用である。

【0182】本発明にかかわるフッ素系ポリマーにおけるフルオロ脂肪族基の一つは、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものである。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747-752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、ヨウ化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。

【0183】

【化64】

Scheme1



【0184】得られた、末端ヨウ素化テロマーは通常、例えば(Scheme2)のごとき適切な末端化学修飾を施され、フルオロ脂肪族化合物へと導かれる。これらの化合物は必要に応じ、さらに所望のモノマー構造へと変換されフルオロ脂肪族基含有ポリマーの製造に使用される。

【0185】

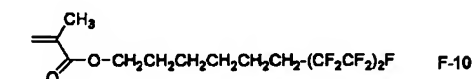
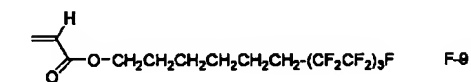
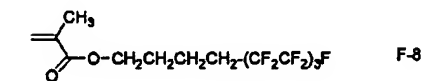
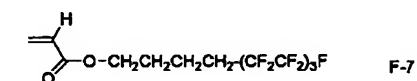
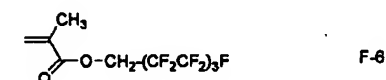
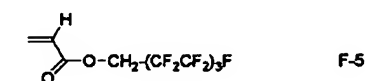
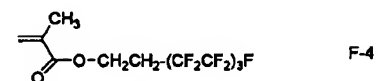
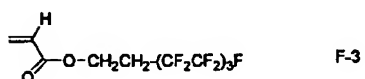
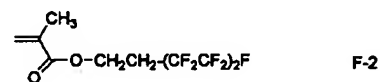
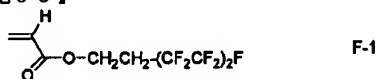
【化65】

105

原子、または-N(R<sub>2</sub>)-を表す。ここでR<sub>2</sub>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。Xは酸素原子がより好ましい。一般式(1)中のmは1以上6以下の整数が好ましく、2が特に好ましい。一般式(1)中のnは2~4であって、2~4の混合物を用いてもよい。一般式(1)で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマーのより具体的なモノマーの例を以下にあげるがこの限りではない。

【0187】

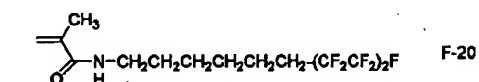
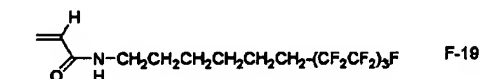
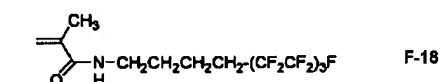
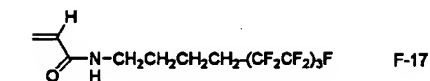
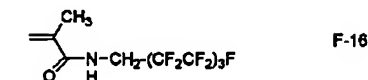
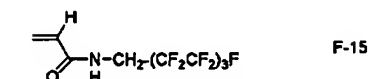
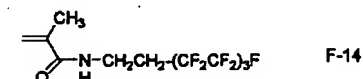
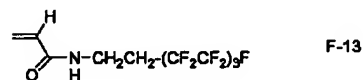
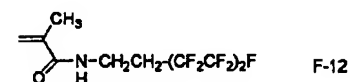
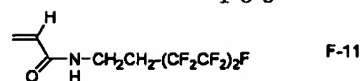
【化66】



【0188】

【化67】

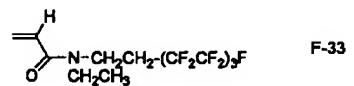
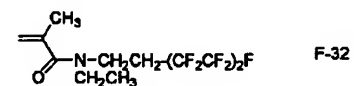
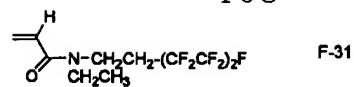
106



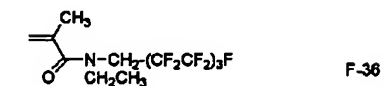
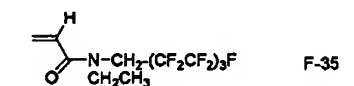
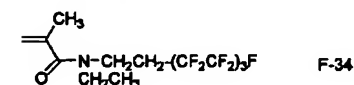
【0189】

【化68】

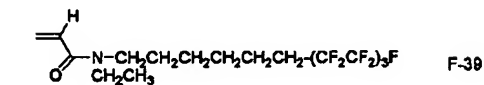
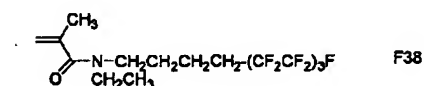
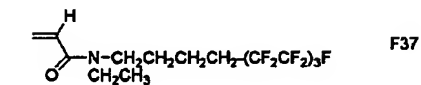
108



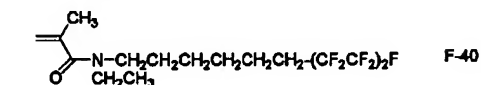
20



20

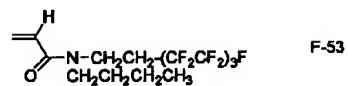
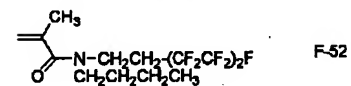
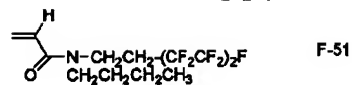
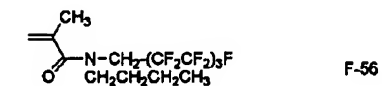
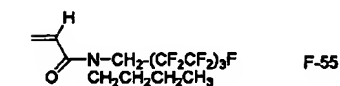
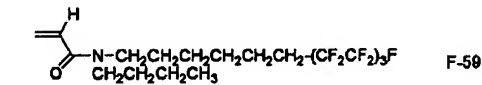
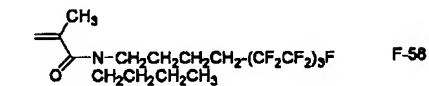


30



【0191】  
【化70】

110

CC(=C)C(=O)NCCCC(F)(F)F F-54C=C(C(=O)NCCCC(C)CCCC(F)(F)F)C(F)(F)F F-57
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_2\text{F}$$

F-60

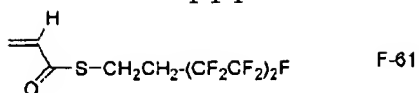
【0193】

【化7 2】

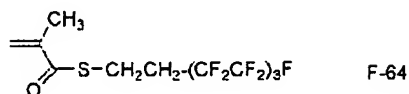
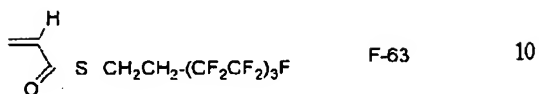
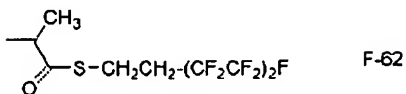


111

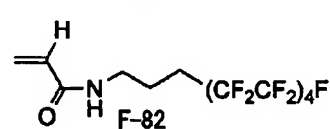
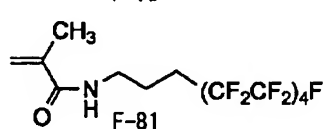
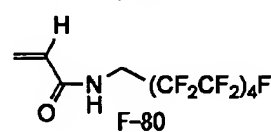
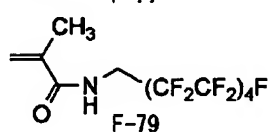
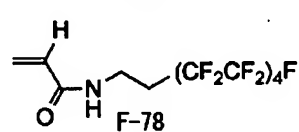
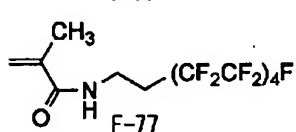
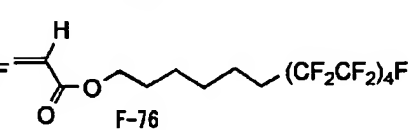
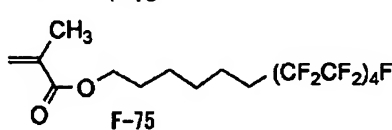
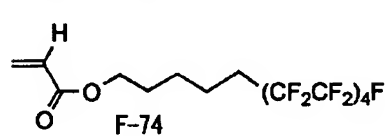
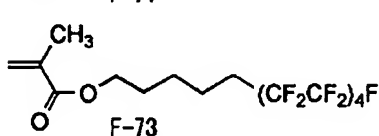
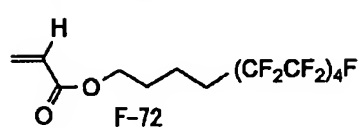
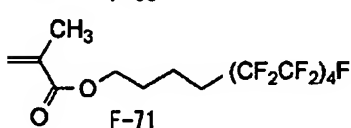
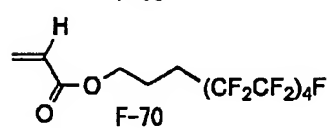
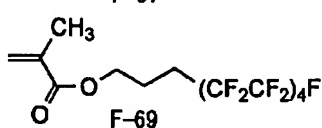
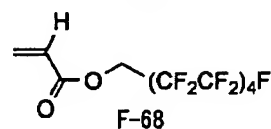
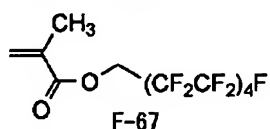
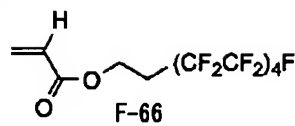
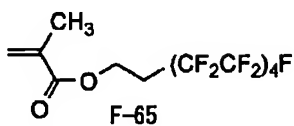
112



\*【0194】  
【化73】

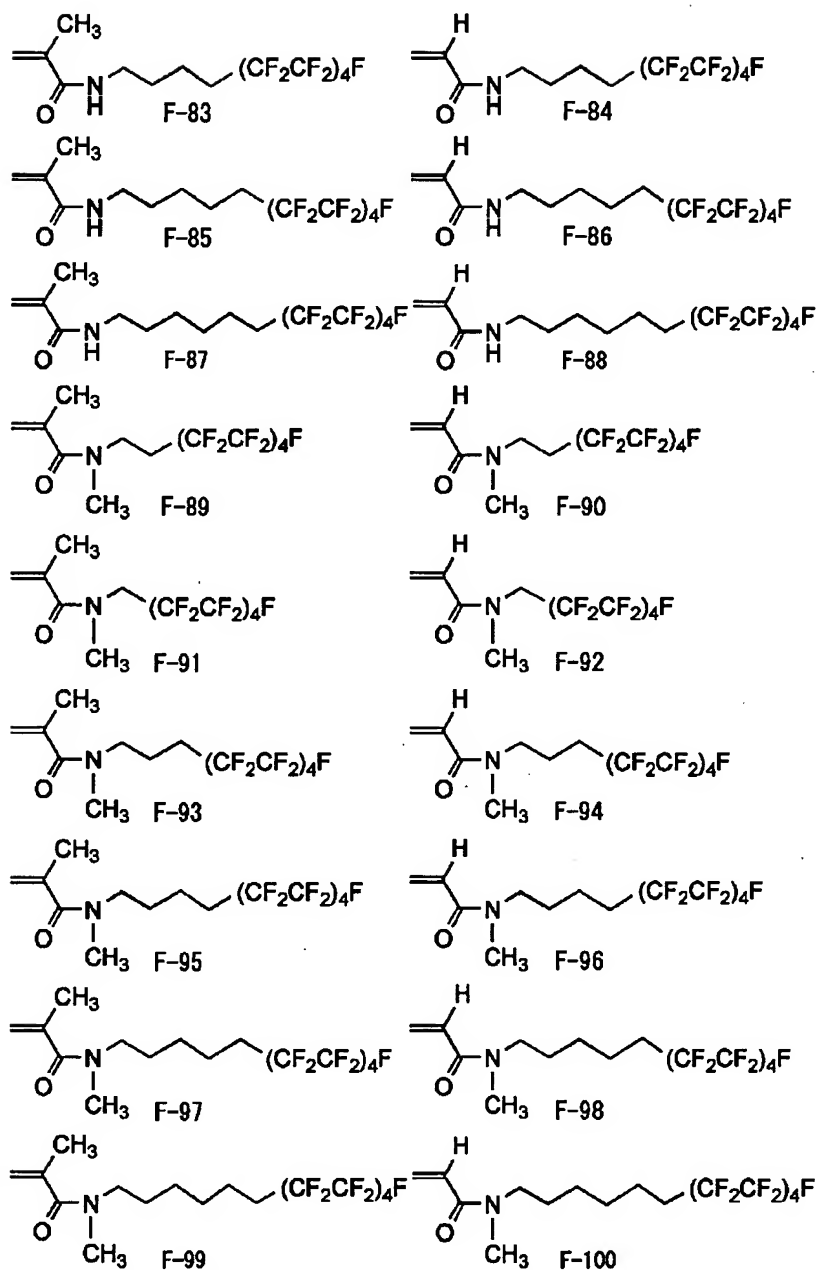


\*



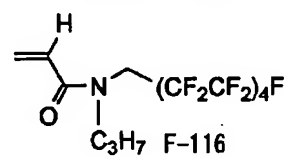
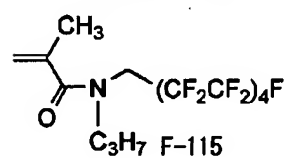
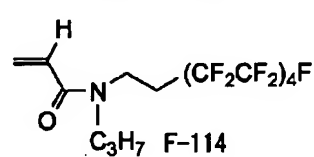
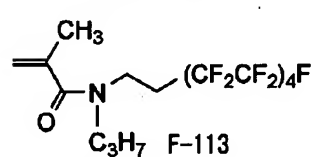
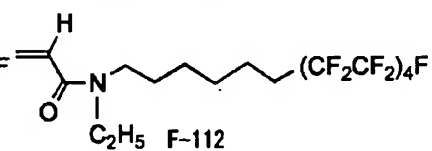
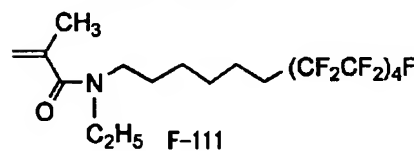
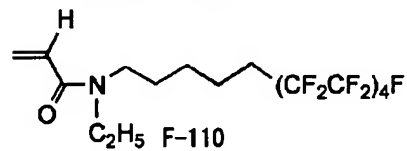
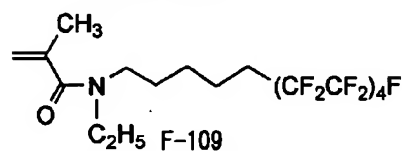
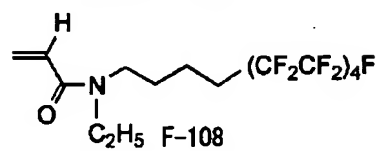
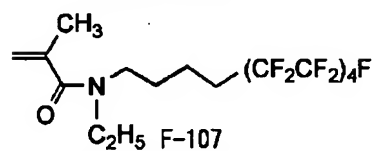
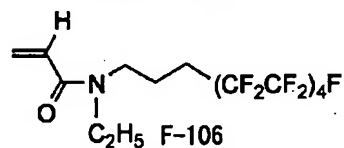
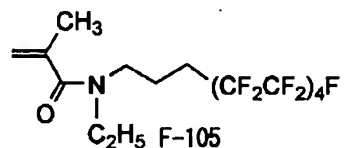
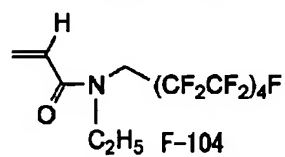
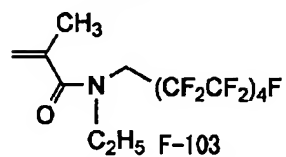
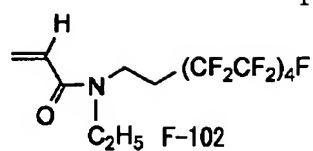
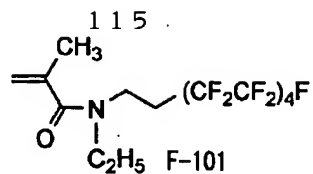
【0195】

\* \* 【化74】



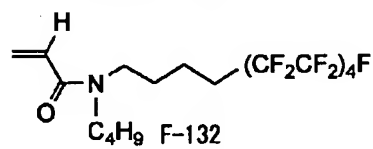
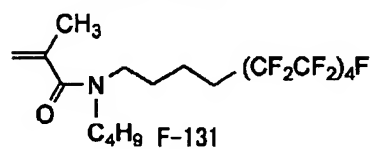
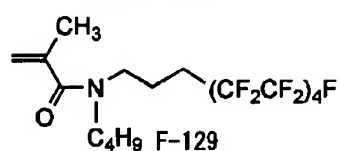
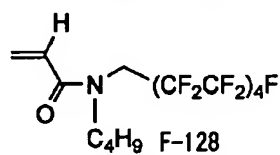
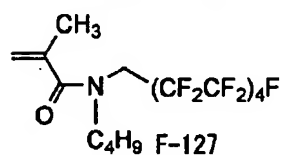
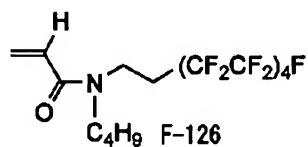
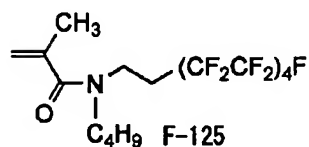
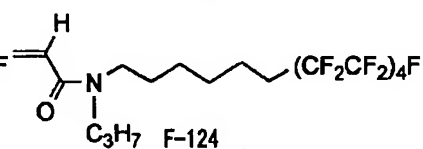
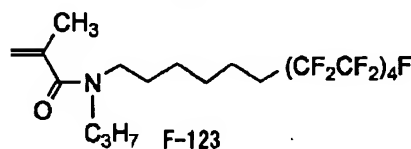
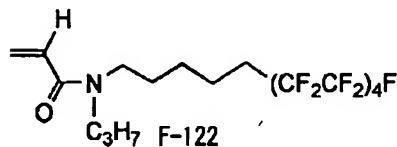
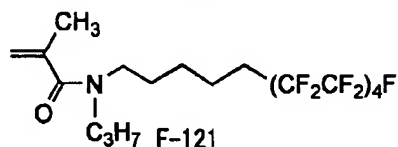
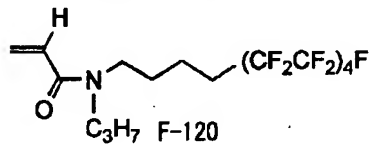
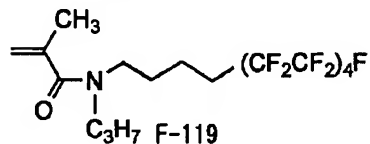
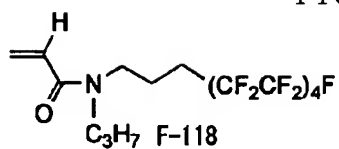
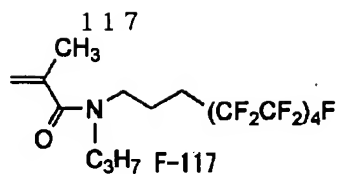
【0196】

※40※ 【化75】



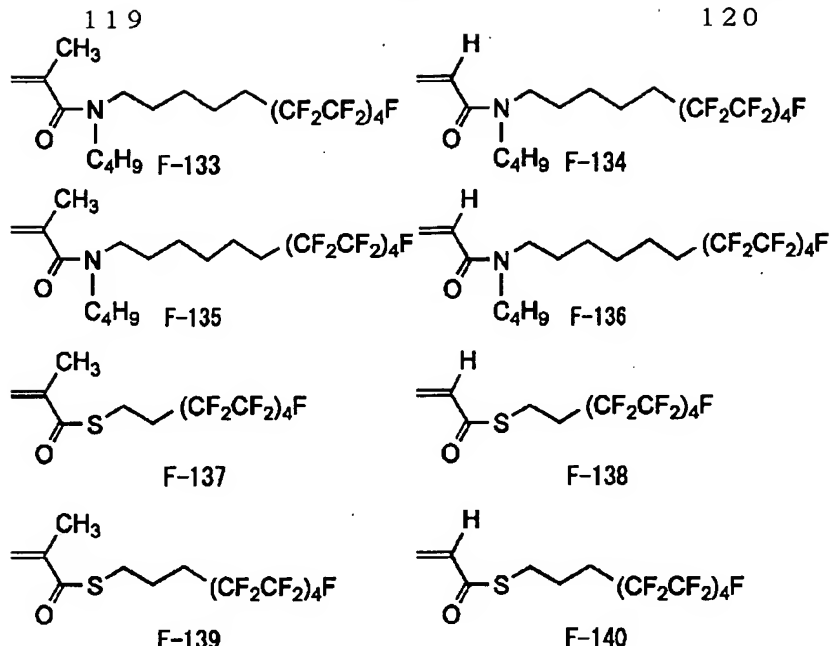
【0197】

\* \* 【化76】



【0198】

\* \* 【化77】



【0199】尚、上記フッ素系ポリマーは、式(1)で表されるモノマーとポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体が好ましい。ポリオキシアルキレン基は(OR)<sub>x</sub>で表すことができ、Rは2~4個の炭素原子を有するアルキレン基、例えば-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, または-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-であることが好ましい。前記のポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位はポリ(オキシプロピレン)におけるように同一であってもよく、また互いに異なる2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布されたものであっても良く、直鎖または分岐状のオキシプロピレンまたはオキシエチレン単位であったり、または直鎖または分岐状のオキシプロピレン単位のプロック及びオキシエチレン単位のプロックのように存在するものであっても良い。このポリ(オキシアルキレン)鎖は1つまたはそれ以上の連鎖結合(例えば-CONH-Ph-NHCO-, -S-など; Phはフェニレン基を表す)で連結されたものも含むことができる。連鎖の結合が3つまたはそれ以上の原子価を有する場合には、これは分岐鎖のオキシアルキレン単位を得るための手段を供する。またこの共重合体を本発明に用いる場合には、ポリ(オキシアルキレン)基の分子量は250~3000が適当である。ポリ(オキシアルキレン)アクリレート及びメタクリレートは、市販のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)材料、例えば商品名“プルロニック”[Pluronic(旭電化工業(株)製)、アデカポリエーテル(旭電化工業(株)製)“カルボワックス”[Carbowax(グリコ・プロダクス)], “トリトン”[Toriton(ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas製))およびP.E.G(第一工業製薬(株)製)として \*50

20\*販売されているものを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリドまたは無水アクリル酸等と反応させることによって製造できる。別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキレン)ジアクリレート等を用いることもできる。

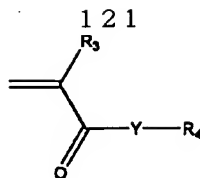
【0200】好ましい共重合成分のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートとしては、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートが、現像液に対する溶解性が向上することから好ましい。特に好ましい態様としては、一般式(1)で表されるモノマーとポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートとの3種以上のモノマーを共重合したポリマーである。ここでポリオキシアルキレン(メタ)アクリレートは、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとは異なるモノマーである。より好ましくは、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートとポリオキシプロピレン(メタ)アクリレートと一般式(1)で表されるモノマーとの3元共重合体である。ポリオキシエチレン(メタ)アクリレートの好ましい共重合比率としては、全モノマー中の0.5モル%以上20モル%以下、より好ましくは1モル%以上10モル%以下である。

【0201】更に、フッ素系ポリマーは、下記一般式(2)で示されるモノマーを共重合成分として含有することが好ましい。

一般式(2)

【0202】

【化78】



【0203】(一般式(2))において、 $R_3$ は水素原子またはメチル基を表し、 $Y$ は2価の連結基を表し、 $R_4$ は置換基を有しても良い炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。) 10

【0204】一般式(2)において、 $R_3$ は水素原子、メチル基を表し、 $Y$ は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、酸素原子、イオウ原子、 $-N(R_5)-$ 、等が好ましい。ここで $R_5$ は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が好ましい。 $R_5$ のより好ましい形態は水素原子及びメチル基である。 $Y$ は、酸素原子、 $-N(H)-$ 、 $-N(CH_3)-$ がより好ましい。 $R_4$ は置換基を有しても良い炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。 $R_4$ のアルキル基の置換基としては、水酸基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、アリールエーテル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等があげられるがこの限りではない。炭素数4以上20以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、直鎖及び分岐してもよいブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基等、また、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の単環シクロアルキル基及びビスシクロヘプチル基、ビスシクロデシル基、トリシクロウンデシル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデシル基、等の多環シクロアルキル基が好適に用いられる。 20

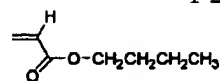
【0205】一般式(2)で示されるモノマーのより具体的には次に示すモノマーがあげられるがこの限りではない。

【0206】

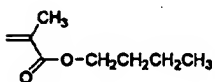
【化79】

40

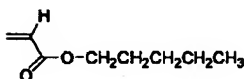
1 2 2



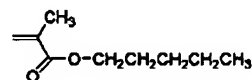
A-1



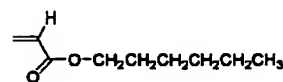
A-2



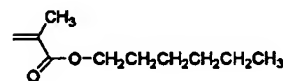
A-3



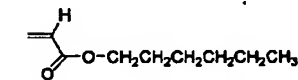
A-4



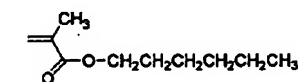
A-5



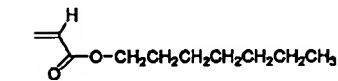
A-6



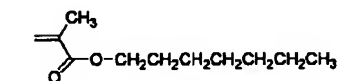
A-7



A-8



A-9



A-10

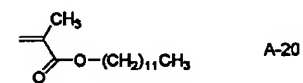
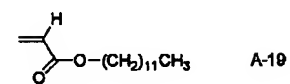
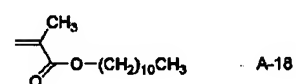
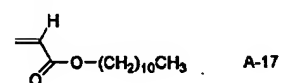
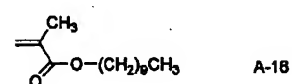
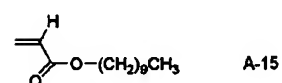
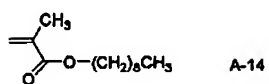
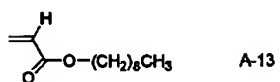
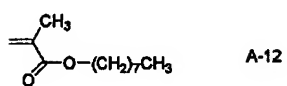
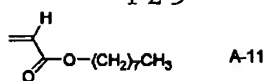
【0207】

【化80】

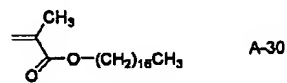
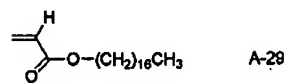
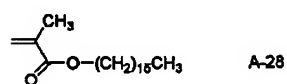
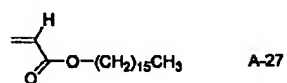
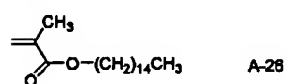
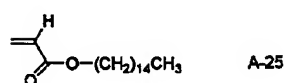
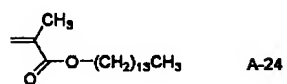
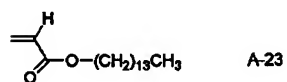
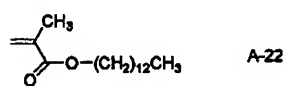
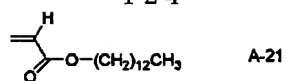
(63)

特開2003-262959

1 2 3



1 2 4



10

20

【0208】

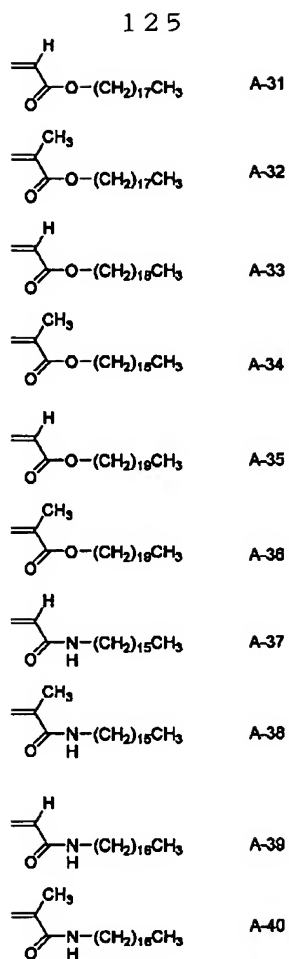
【化81】

【0209】

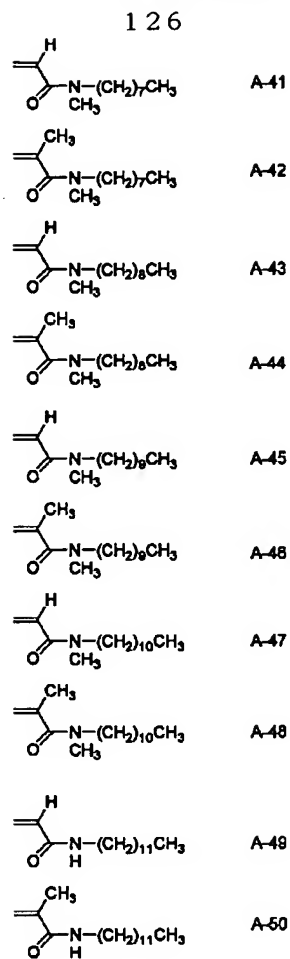
30 【化82】

(64)

特開2003-262959



【0210】  
【化83】



10

20

【0211】  
30 【化84】



(65)

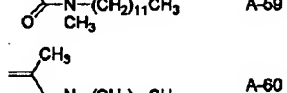
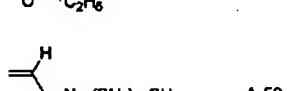
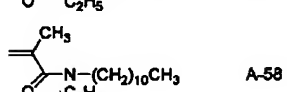
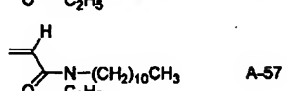
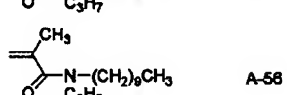
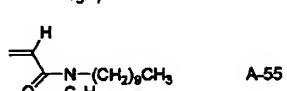
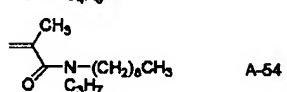
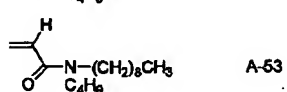
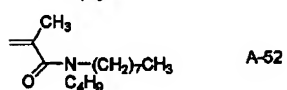
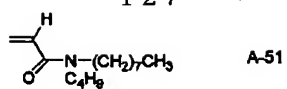
特開2003-262959

128

127

\*【0212】

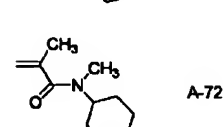
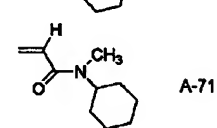
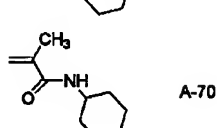
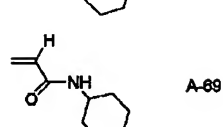
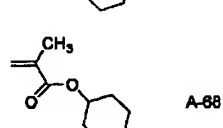
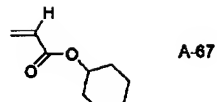
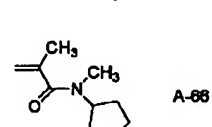
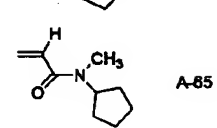
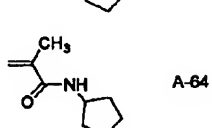
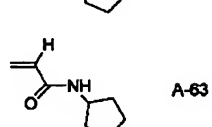
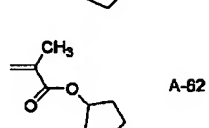
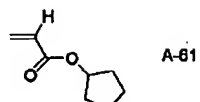
【化85】



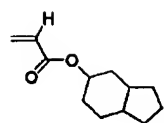
10

20

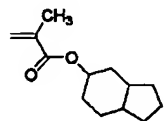
\*



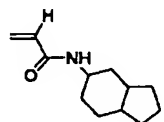
【0213】



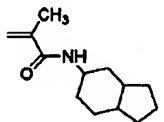
A-73



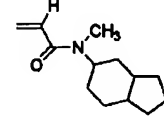
A-74



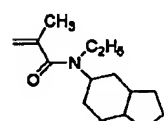
A-75



A-76

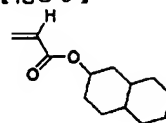


A-77

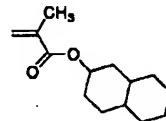


A-78

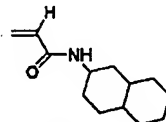
\* \* 【化86】



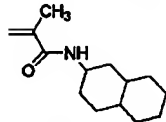
A-79



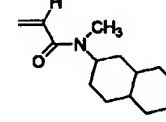
A-80



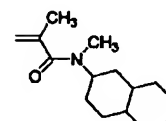
A-81



A-82

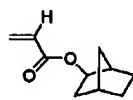


A-83

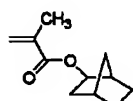


A-84

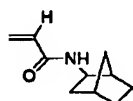
【0214】



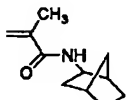
A-85



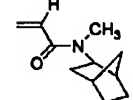
A-86



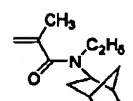
A-87



A-88

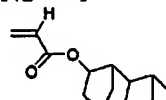


A-89

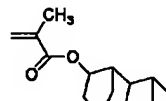


A-90

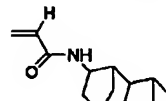
※ ※ 【化87】



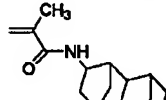
A-91



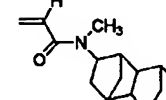
A-92



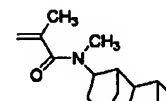
A-93



A-94



A-95

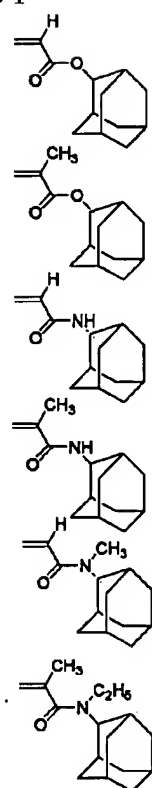


A-96

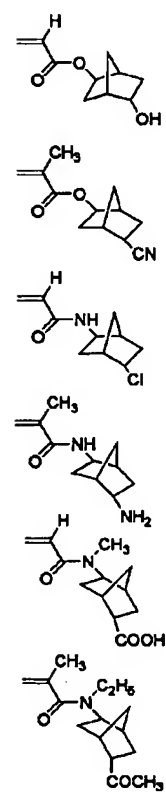
【0215】

★ ★ 【化88】

131



【0216】

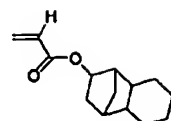


【0217】

【化90】

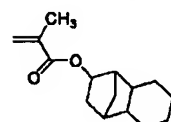
132

A-97



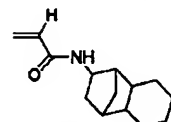
A-103

A-98



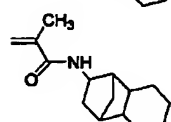
A-104

A-99



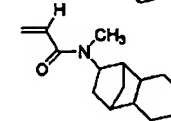
A-105

A-100



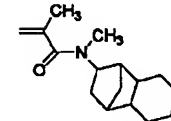
A-106

A-101



A-107

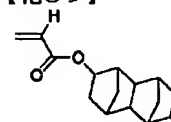
A-102



A-108

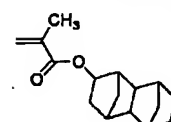
\* \* 【化89】

A-109



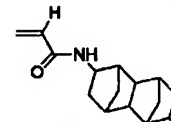
A-115

A-110



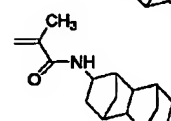
A-116

A-111



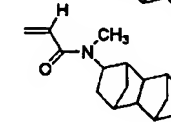
A-117

A-112



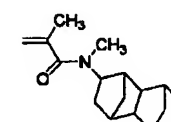
A-118

A-113



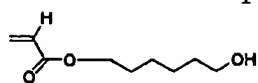
A-119

A-114

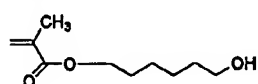


A-120

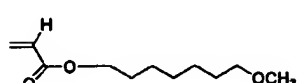
133



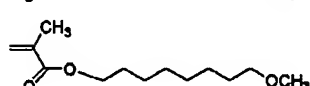
A-121



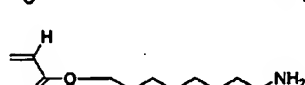
A-122



A-123



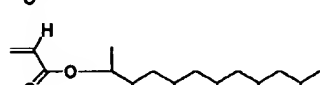
A-124



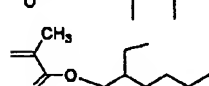
A-125



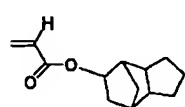
A-126



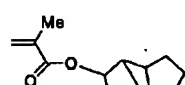
A-127



A-128



A-129



A-130

【0218】好ましい成分であるポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートおよび一般式(2)で表されるモノマーの他に、これらと共重合可能なモノマーを反応させることができる。この共重合可能なモノマーの好ましい共重合比率としては、全モノマー中の20モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。このような単量体としては、Polymer Handbook 2nd ed., J. Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1~483記載のものをを用いることができる。例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等をあげることができる。

【0219】具体的には、以下の単量体をあげることができる。

アクリル酸エステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンジルアクリレート、

134

メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等、

メタクリル酸エステル類：メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、クロルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等、

10 【0220】アクリルアミド類：アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~3のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~3のもの)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど。

メタクリルアミド類：メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~3のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~3のもの)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルメタクリルアミドなど。

20 アリル化合物：アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど

【0221】ビニルエーテル類：アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど

40 ビニルエステル類：ビニルビチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど。

【0222】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど。

50 フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエ

135

ステル類：ジブチルフマレートなどその他、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、スチレンなど。

【0223】尚、従来、好んで用いられてきた電解フッ素化法により製造されるフッ素系化学製品の一部は、生分解性が低く、生体蓄積性の高い物質であり、程度は軽微ではあるが、生殖毒性、発育毒性を有する事が懸念されている。本発明によるフッ素系化学製品はより環境安全性の高い物質であるということも産業上有利な点であるといえる。

【0224】本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらの一般式(1)で示されるフルオロ脂肪族基含有モノマーの量は、該フッ素系ポリマーの全単量体に基づいて5モル%以上であり、好ましくは5～70モル%であり、より好ましくは7～60モル%の範囲である。本発明の必須成分であるポリ(オキシアルキレン)アクリレート及び/又はポリ(オキシアルキレン)メタクリレートの量は、該フッ素系ポリマーの全単量体に基づいて10モル%以上であり、好ましくは15～70モル%であり、より好ましくは20～60モル%である。本発明で用いられる好ましい形態である一般式

(2)で表されるモノマーの量は、該フッ素ポリマーの全単量体に基づいて、3モル%以上であり、好ましくは5～50モル%であり、より好ましくは10～40モル%である。

【0225】本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい重量平均分子量は、3000～100,000が

136

好ましく、6,000～80,000がより好ましい。更に、本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい添加量は、感光性組成物(溶媒を除いた塗布成分)に対して0.005～8重量%の範囲であり、好ましくは0.01～5重量%の範囲であり、更に好ましくは0.05～3重量%の範囲である。フッ素系ポリマーの添加量が0.005重量%未満では効果が不十分であり、また8重量%より多くなると、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、感光材料としての性能(例えば感度)に悪影響を及ぼす。

10

【0226】本発明のフッ素系ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えば先にあげたフルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート等の単量体を有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。もしくは場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。各モノマーの重合性に応じ、反応容器にモノマーと開始剤を滴下しながら重合する滴下重合法なども、均一な組成のポリマーを得るために有効である。

【0227】以下、本発明によるフッ素系ポリマーの具体的な構造の例を示すがこの限りではない。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。Mwは重量平均分子量を表す。

【0228】

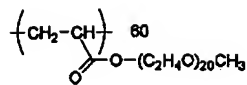
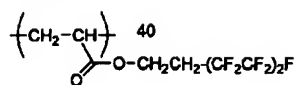
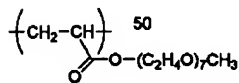
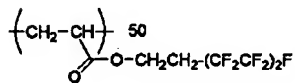
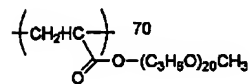
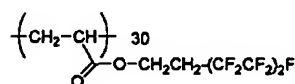
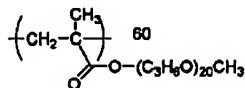
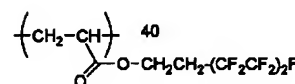
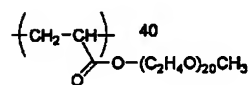
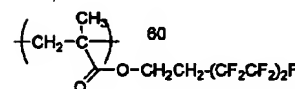
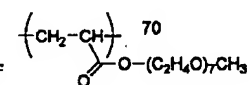
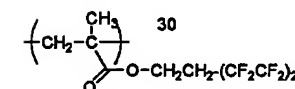
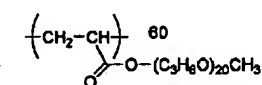
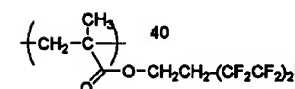
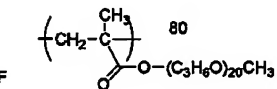
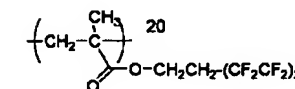
【化91】

(70)

特開2003-262959

137

138

P-1  
Mw 15,000P-2  
Mw 15,000P-3  
Mw 8,000P-4  
Mw 30,000P-5  
Mw 20,000P-6  
Mw 6,000P-7  
Mw 50,000P-8  
Mw 10,000

【0229】

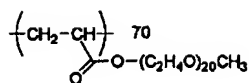
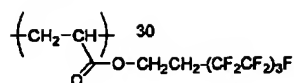
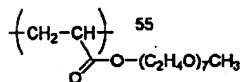
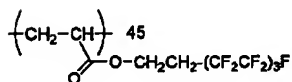
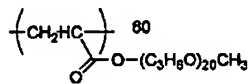
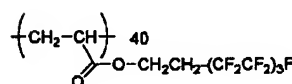
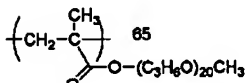
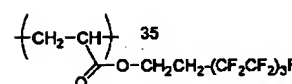
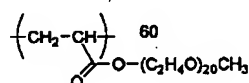
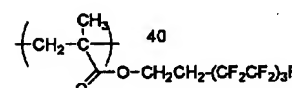
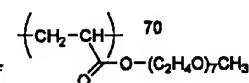
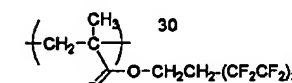
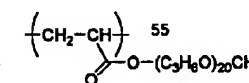
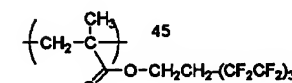
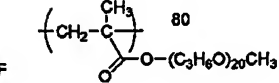
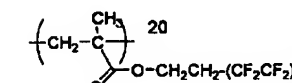
\* \* 【化92】

(71)

特開2003-262959

139

140

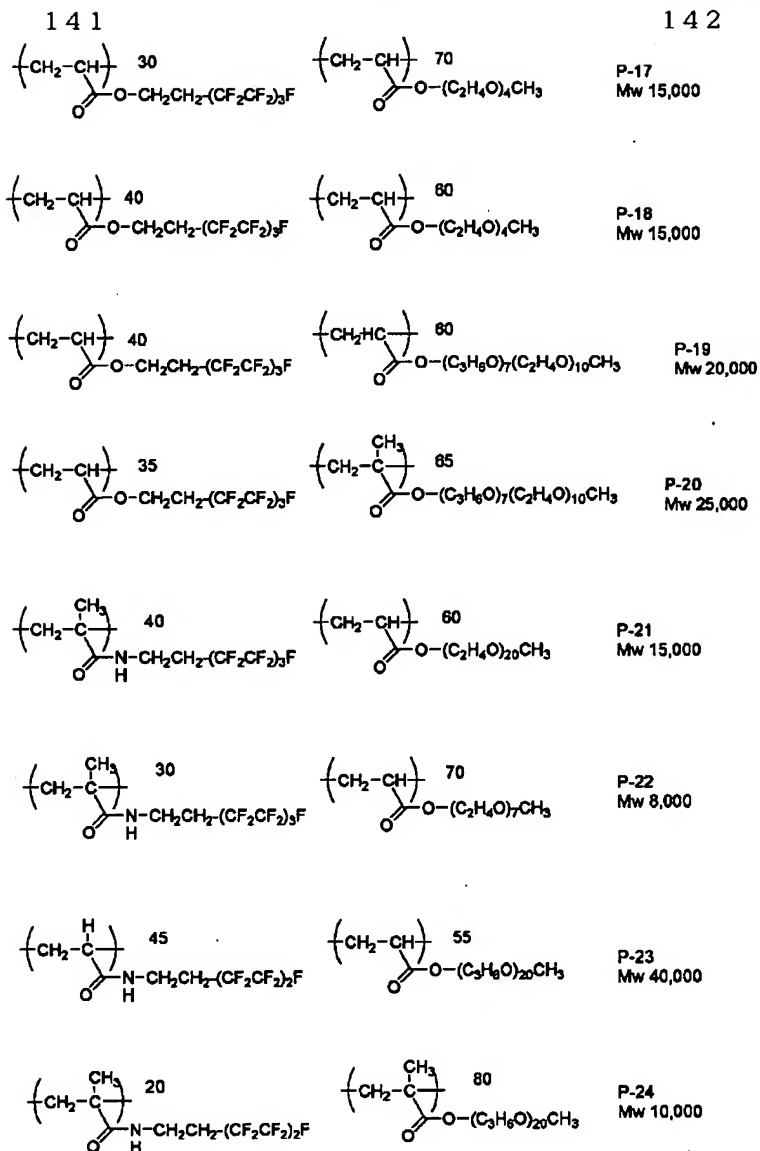
P-8  
Mw 15,000P-10  
Mw 15,000P-11  
Mw 7,000P-12  
Mw 20,000P-13  
Mw 15,000P-14  
Mw 8,000P-15  
Mw 40,000P-16  
Mw 10,000

【0230】

\* \* 【化93】

(72)

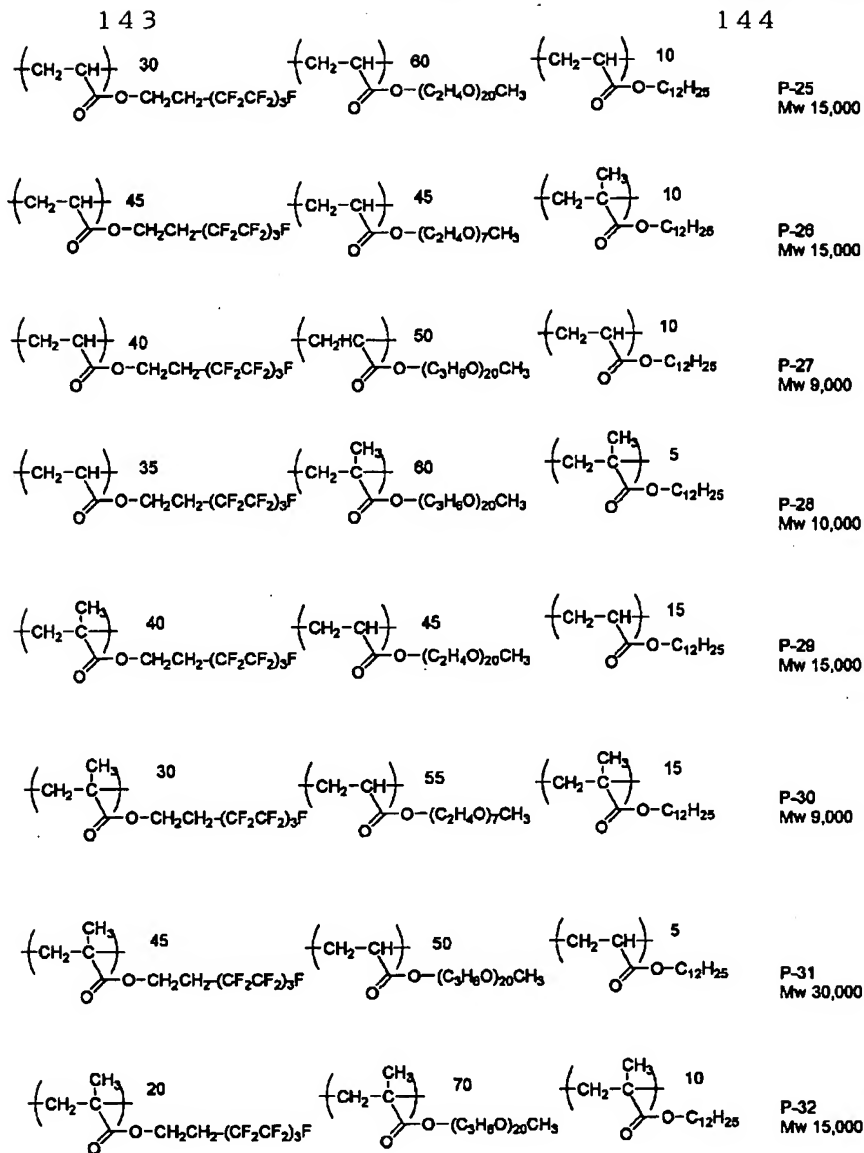
特開2003-262959



【0231】

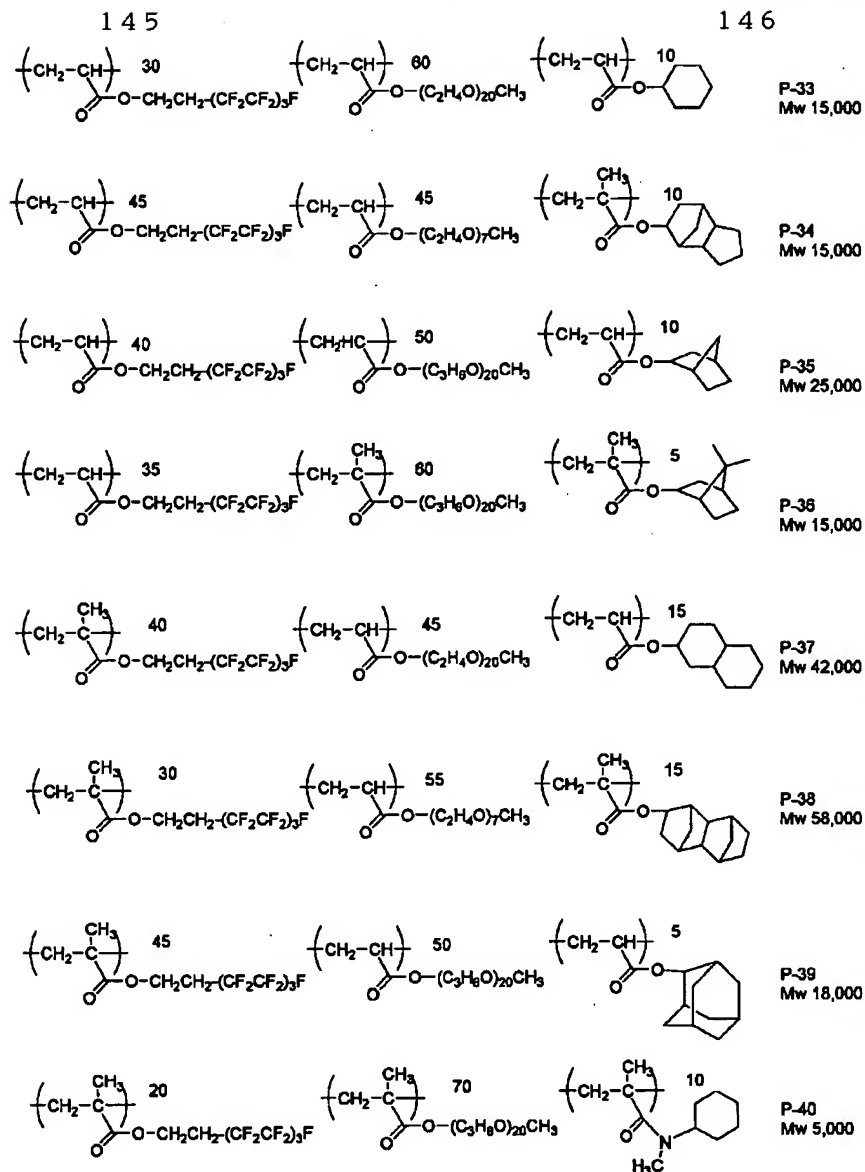
\* \* 【化94】





【0232】

\* \* 【化95】



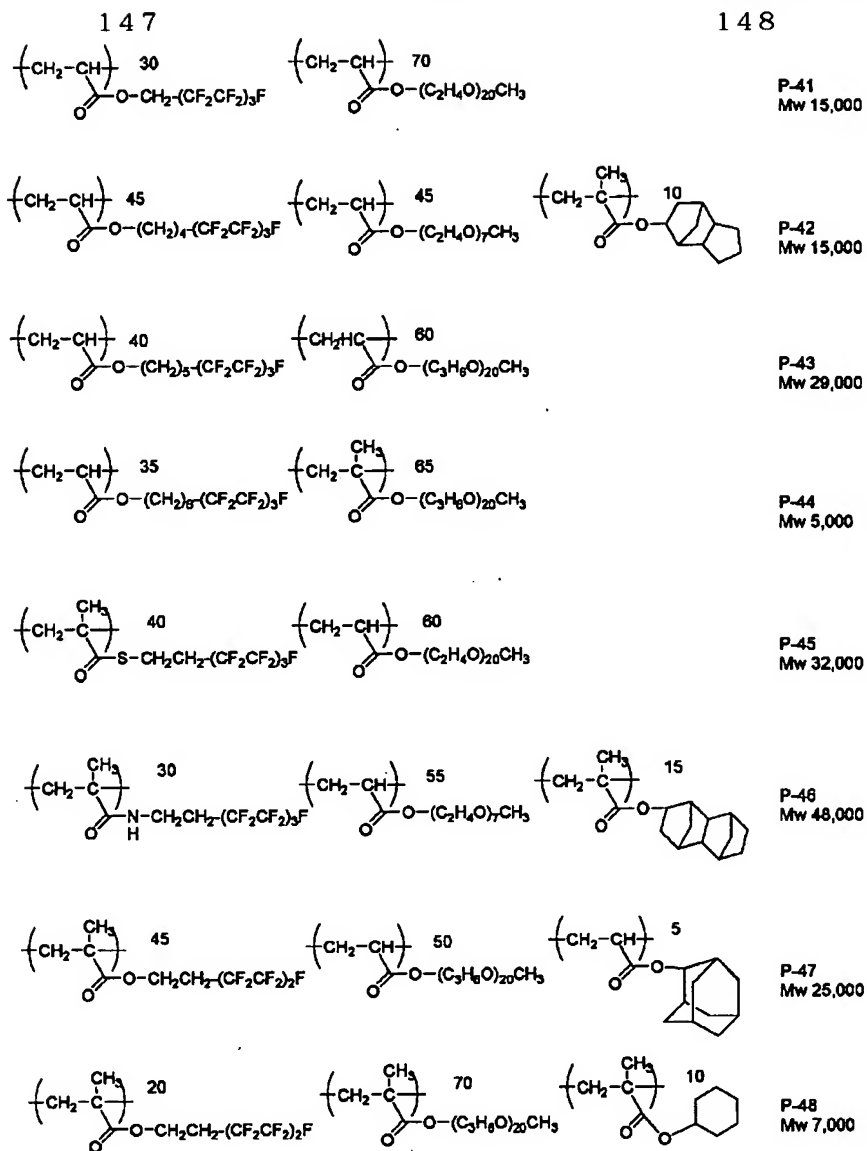
【0233】

\* \* 【化96】

(75)

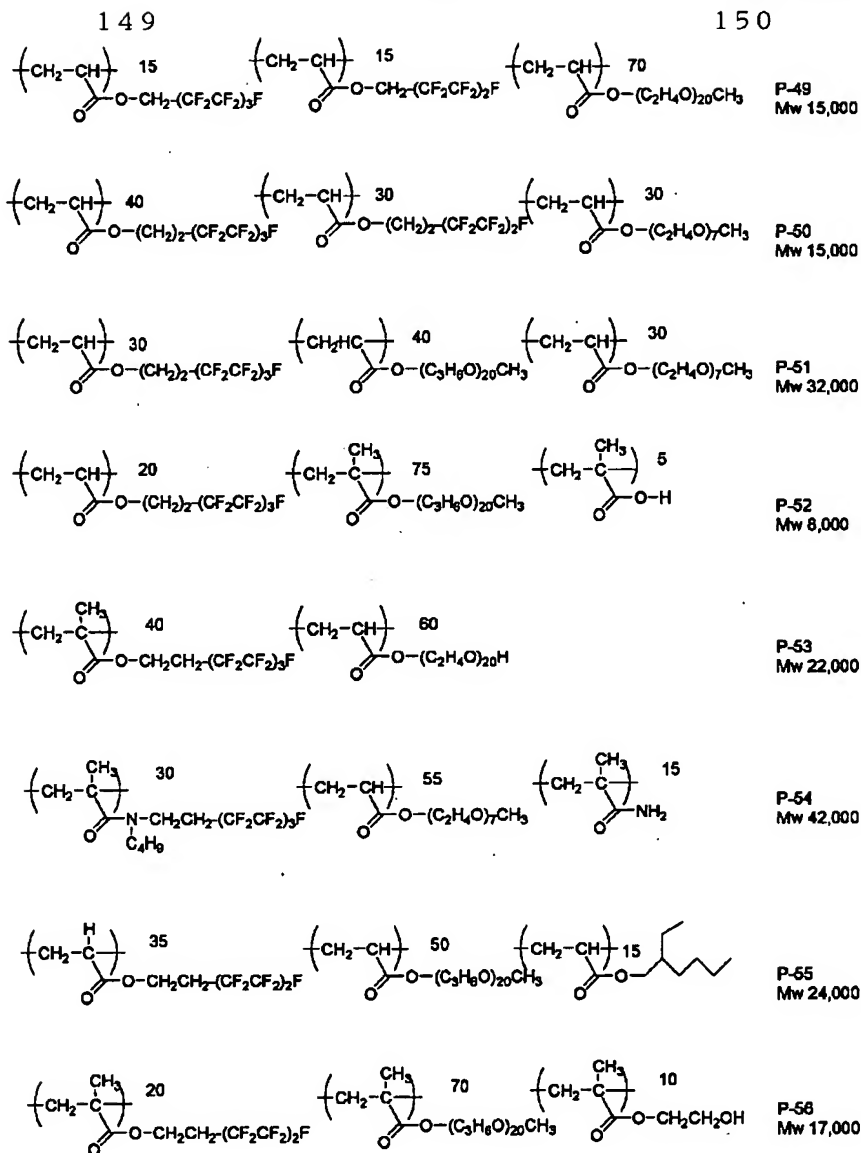
特開2003-262959

148



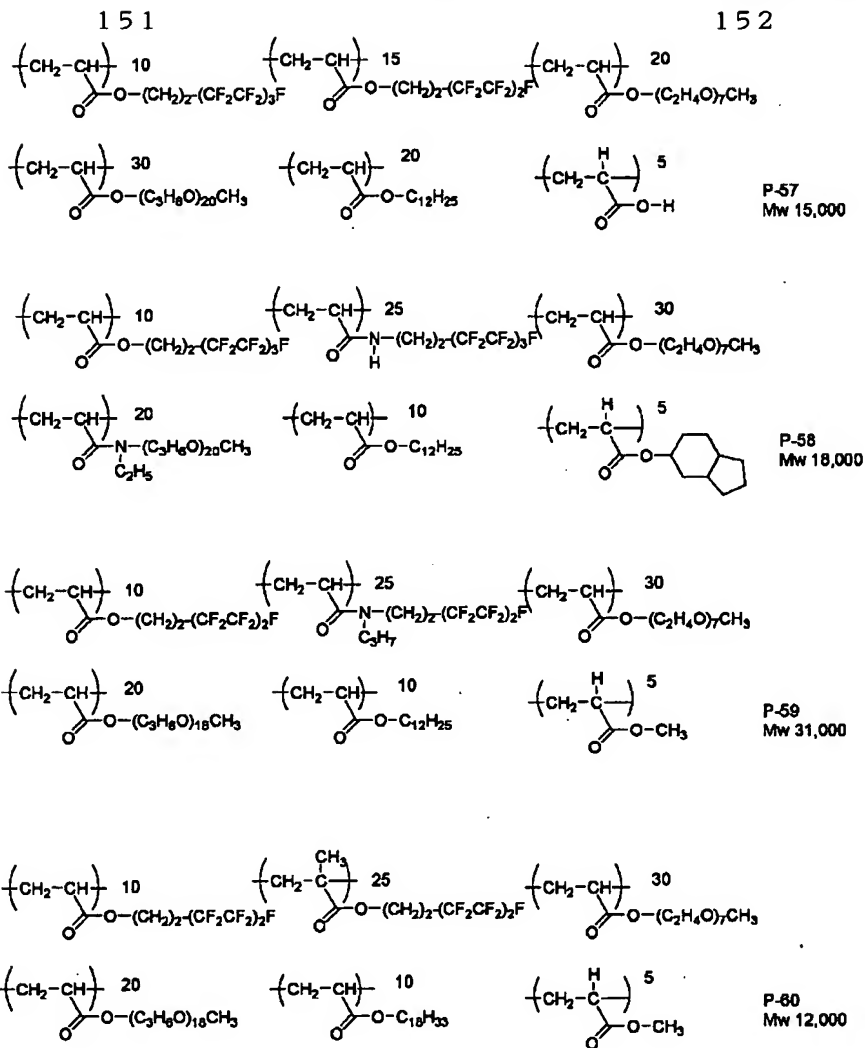
【0234】

\* \* 【化97】



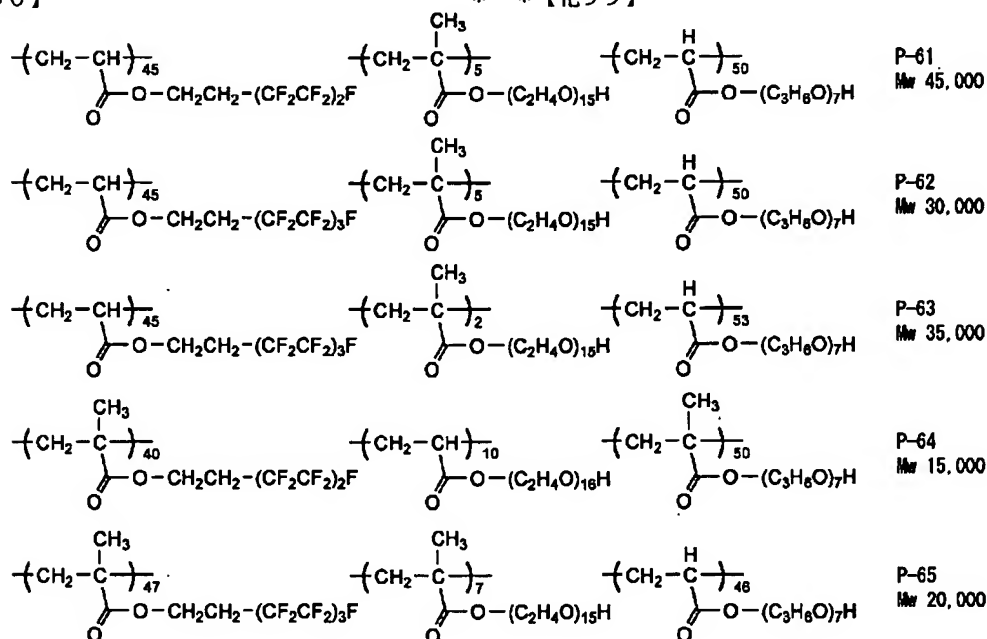
【0235】

\* \* 【化98】



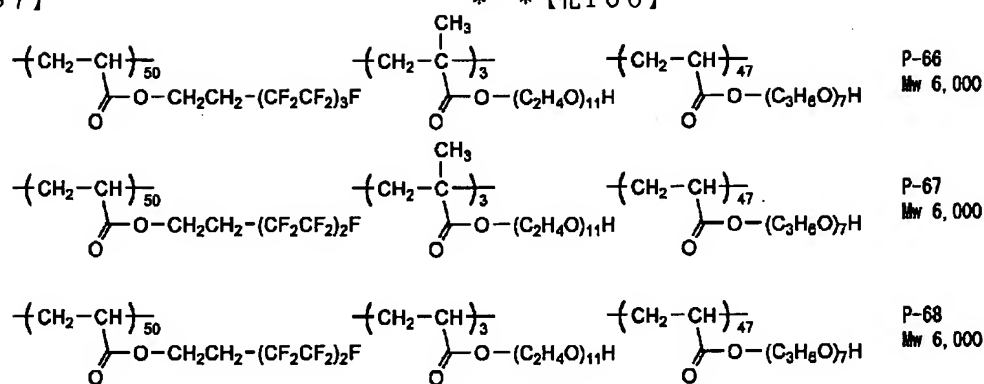
【0236】

\* \* 【化99】



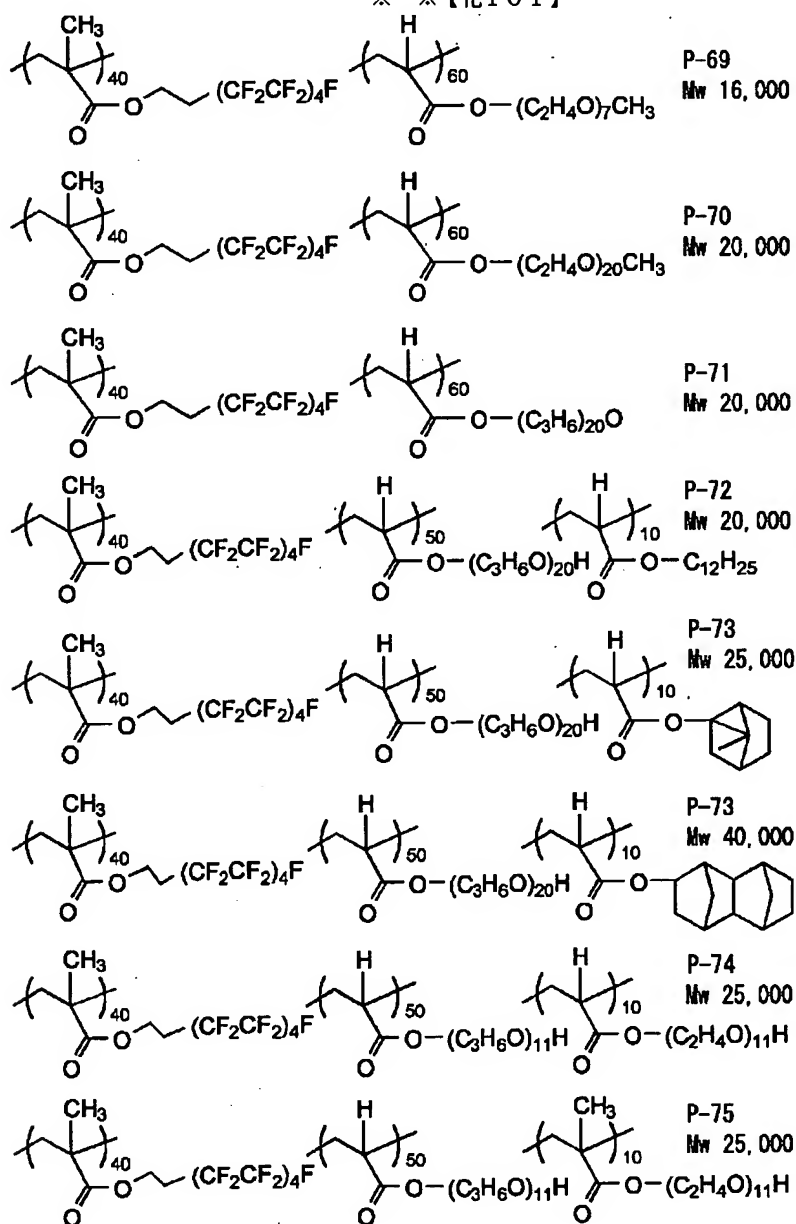
【0237】

\* \* 【化100】



【0238】

※ ※【化101】



【0239】(4)有機塩基性化合物(E)

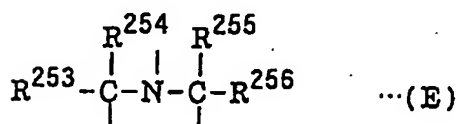
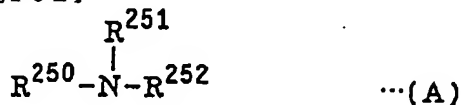
★50★本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物

155

とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0240】

【化102】



【0241】ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$  及び  $\text{R}^{252}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシルアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$  及び  $\text{R}^{256}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0242】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル

156

基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0243】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を超えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。これら含窒素塩基性化合物の添加は、レジスト膜の引き置き経時安定性(PCD安定性及びPED安定性)を改善する効果がある。ここで、PCD(Post Coating Delay)安定性とは、基板にレジスト組成物を塗布後、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性であり、また、PED(Post Exposure Delay)安定性とは、照射後に加熱操作を行うまでの間、照射装置内あるいは装置外に放置した場合の塗膜安定性である。

【0244】(5)本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に

染料、界面活性剤などを含有させることができる。

(5)-1 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0245】(5)-2 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0246】(5)-3 界面活性剤類

本発明のネガ型レジスト組成物には、界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352

（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフッロ-75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等を挙げることができる。

【0247】尚、フッ素系及びシリコン系界面活性剤のうち少なくとも1種の界面活性剤が配合されることが好ましい。また、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤が配合されることも好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル社製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、0.001~2重量部、好ましくは0.01~1重量部である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。これらの界面活性剤の添加により、レジスト膜の面内均一性が増し、解像力が向上する効果がある。

【0248】本発明に係わるネガ型レジスト組成物は、酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂、酸架橋剤、有機塩基性化合物及び必要に応じてその他の添加剤を溶剤に溶解させて調製することができる。

【0249】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は活性放射線露光又は描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することに



より良好なレジストパターンを形成することができる。  
本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

#### 【0250】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

#### 1. 構成素材の合成例

##### (1) アルカリ可溶性樹脂

1) 3-*t*-ブトキシスチレン17.6gを乾燥THF27gに加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤V-601を前記モノマーの2モル%加え、反応を開始させた。3時間反応させた後、再びV-601を2モル%加え、さらに3時間反応させた。反応混合物をTHFで希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩酸酸性溶液下で分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧乾燥して(P-1)を得た。THF溶媒GPC測定により、分子量(M<sub>w</sub>:ポリスチレン換算)、分子量分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)を求めた。

2) モノマーを変更した以外は、ほぼ同様にして(P-\*

\*2)~(P-4)を得た。

【0251】3) 3-*t*-ブトキシスチレン17.6gを-78℃の脱気乾燥THF中、*s*-ブチルリチウムを開始剤としてリビングアニオン重合した。3時間の反応の後、脱気したメタノールで反応を終了した。さらに、大量のメタノール中に投入し、析出した粉体をろ過して集め、さら再沈殿精製を二度繰り返し、減圧乾燥して樹脂を得た。常法により塩酸酸性下、*t*-ブトキシ基を分解して、(P-1')を得た。

10 【0252】4) 3,4-ジメトキシスチレン16.4g(0.1mol)、4-*t*-ブトキシスチレン158.7g(0.9mol)を乾燥THFに溶解し、窒素気流下70℃に加熱し、和光純薬製アゾ系ラジカル開始剤V-601を前記モノマー総モル数の2%加えた。8時間反応させた後、反応液をTHFで希釈し、ヘキサン中で沈殿させ、精製してポリマーを取り出した。常法により酸で分解して(P-5)を得た。GPC測定により、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、分子量分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)を決定した。上記と同様の方法、及び、保護したモノマーを用いてBF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によるカチオン重合とを使い分けて(P-6)~(P-17)を合成した。

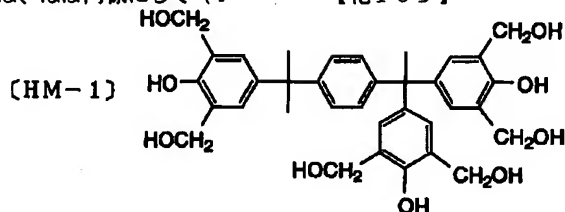
#### 【0253】(2) 架橋剤

##### 架橋剤(HM-1)の合成

1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Trisp-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

#### 【0254】

##### 【化103】



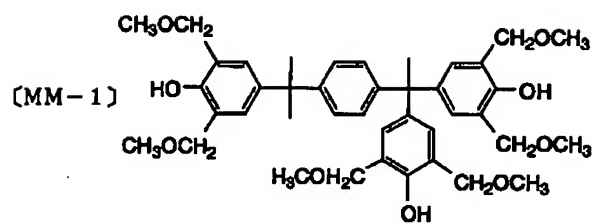
#### 【0255】架橋剤〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。こ※50

※の混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾燥させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフィー法)。

#### 【0256】

【化104】



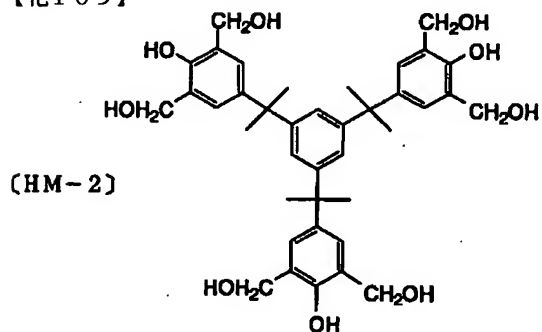
【0257】さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

\* 【0259】

10 【化106】

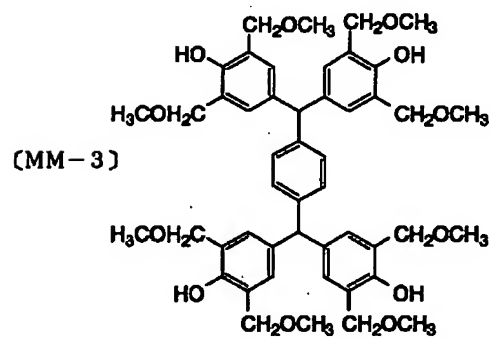
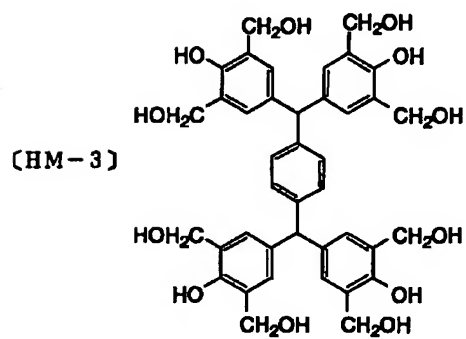
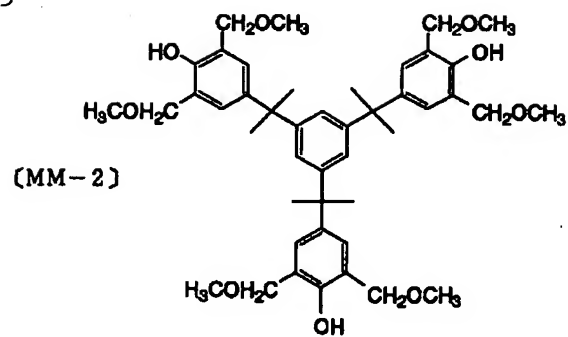
【0258】

【化105】



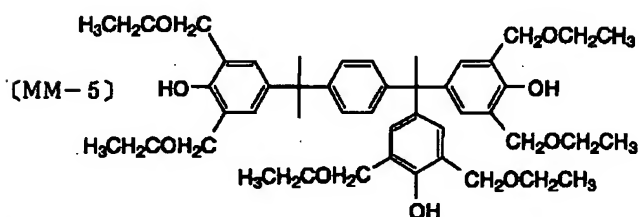
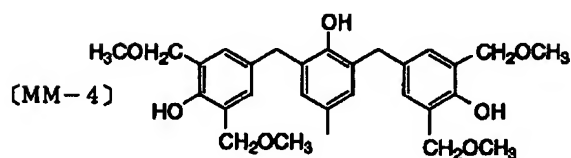
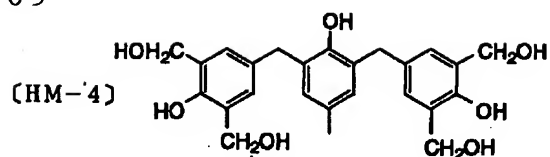
20

\*



【0260】

\* \* 【化107】



## 【0261】2. 実施例<電子線照射>

### (1) レジストの塗設

下記表1及び2に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1 $\mu$ mのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過し、レジスト溶液を調製した。尚、表1及び2における酸発生剤複数使用の場合の括弧内の比は、重量比である。各レジスト溶液をスピナーを利用して、8インチシリコンウエハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3 $\mu$ mのレジスト膜を得た。

### (2) 現像欠陥の評価

レジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50KeV)を\*

20\*用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。

【0262】上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。その結果を表3に示す。

### 【0263】

30 【表1】

表1

	酸発生剤 (0.072g)	アルカリ可溶性樹脂 (1.05g)	架橋剤 (0.28g)	界面活性剤 (100ppm)	有機塩基性化合物 (0.001g)	溶剤 (8.2g)
実施例1	z34	P-1	MM-5	P-1	B-1	PGMEA
実施例2	z34/z31 (1/2)	P-2	MM-1	P-3	B-1	PGMEA
実施例3	z33	P-3	MM-5	P-5	B-3	PGMEA
実施例4	z33	P-4	MM-2	P-11	B-1	PGMEA
実施例5	z14	P-1'	MM-5	P-5	B-2	PGMEA
実施例6	z33	P-5	MM-3	P-17	B-1	PGMEA
実施例7	z33/z31 (1/2)	P-6	MM-5	P-22	B-4	PGMEA
実施例8	z33/z31 (1/2)	P-7	MM-4	P-26	B-1	PGMEA
実施例9	z33/z31 (1/1)	P-8	MM-5	P-33	B-3	PGMEA
実施例10	z13	P-9	MM-1	P-31	B-1	PGMEA
実施例11	z13	P-9'	MM-5	P-44	B-2	PGMEA
実施例12	z34	P-10	MM-2	P-58	B-1	PGMEA
実施例13	z14	P-11	MM-5	P-71	B-3	PGMEA
実施例14	z14	P-12	MM-1	P-73	B-1	PGMEA
実施例15	z34/z31 (1/2)	P-13	MM-2	P-64	B-4	PGMEA
実施例16	z34/z31 (1/2)	P-14	MM-3	P-5	B-1	PGMEA
実施例17	z3	P-16	MM-4	P-1	B-2	PGMEA
実施例18	z5	P-16	MM-5	P-22	B-1	PGMEA
実施例19	z3	P-17	MM-5	P-27	B-4	PGMEA
実施例20	z3	P-101	MM-5	P-31	B-1	PGMEA

【0264】

\* \* 【表2】

表2

	酸発生剤 (0.072g)	アルカリ可溶性樹脂 (1.05g)	架橋剤 (0.28g)	界面活性剤 (100ppm)	有機塩基性化合物 (0.001g)	溶剤 (8.2g)
実施例21	z13/z19 (1/2)	P-102	MM-5	P-44	B-1	PGMEA
実施例22	z5/z22 (1/1)	P-1	MM-5	P-29	B-2	PGMEA
実施例23	z13	P-1	MM-5	P-33	B-1	PGMEA
実施例24	z13	P-1	CL-1	P-42	B-1	PGMEA
実施例25	z5/z22 (1/2)	P-1	MM-5	P-53	B-2	PGMEA
実施例26	z5/z22 (1/2)	P-1	MM-1	P-73	B-3	PGMEA
実施例27	z33/z27 (1/2)	P-1	MM-5	P-64	B-4	PGMEA
実施例28	z33	P-1	MM-2	P-73	B-5	PGMEA
実施例29	z33	P-1	MM-5	P-44	B-1	PGMEA
実施例30	PAG2-1	P-1	MM-5	P-27	B-1	PGMEA
実施例31	PAG2-30	P-1	MM-3	P-44	B-1	PGMEA
実施例32	z5/z19 (1/2)	P-1	MM-5	P-53	B-1	PGMEA
実施例33	z3	P-1	MM-5	P-64	B-1	PGMEA
実施例34	z13	P-1	MM-5	P-60	B-1	PGMEA
比較例1	z33/z31 (1/2)	P-1	MM-5	W-1	B-1	PGMEA
比較例2	z33/z31 (1/1)	P-101	MM-3	W-2	B-1	PGMEA
比較例3	z13	P-102	MM-5	W-3	B-1	PGMEA
比較例4	z34	P-101	CL-1	W-4	B-1	PGMEA

【0265】上記表1及び2に示した各成分の詳細を以  
下を示す。

<樹脂>

※【0266】

【化108】

※

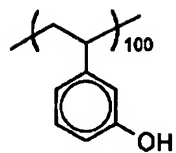
169

170

Mw

Mw/Mn

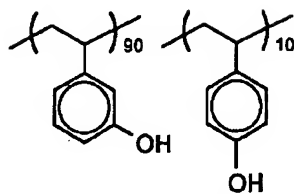
P-1



10,000

1.7

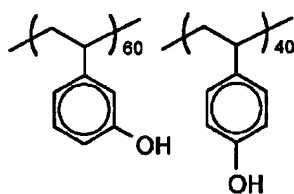
P-2



8,000

1.8

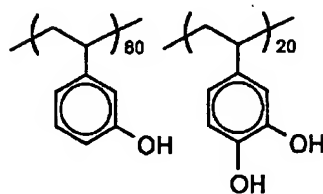
P-3



12,000

2.0

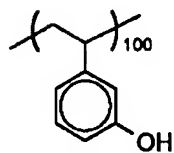
P-4



9,000

2.2

P-1'



5,200

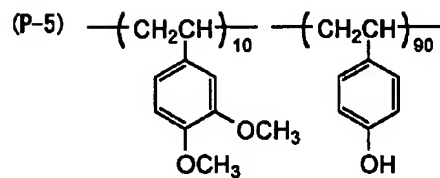
1.1

【0267】

\* \* 【化109】

Mw

Mw/Mn



12,000

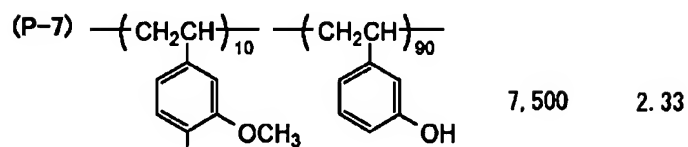
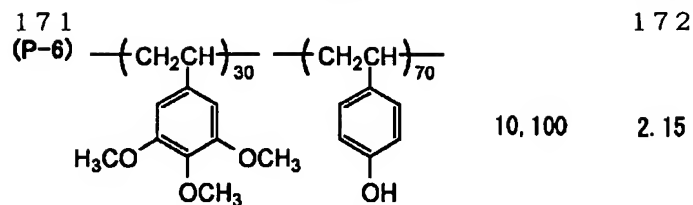
1.88

【0268】

\* \* 【化110】

(87)

特開2003-262959

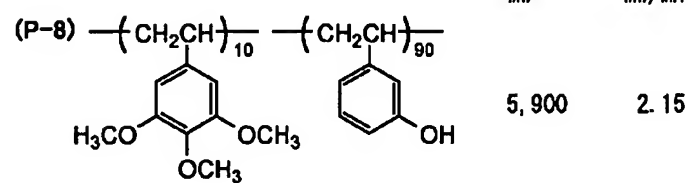


【0269】

\* \* 【化111】

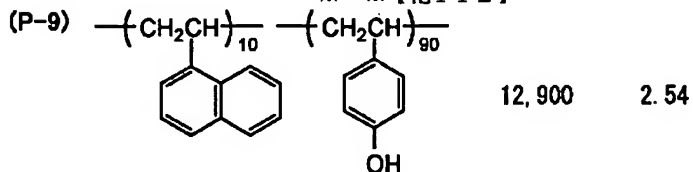
Mw

Mw/Mn



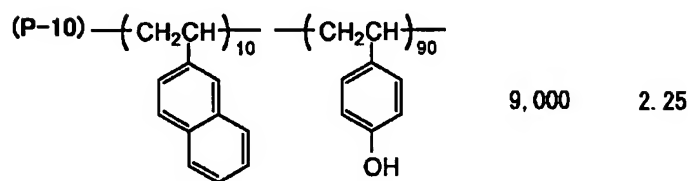
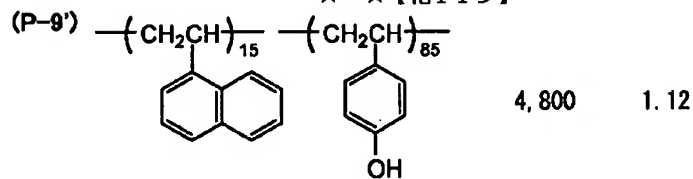
【0270】

※ ※ 【化112】



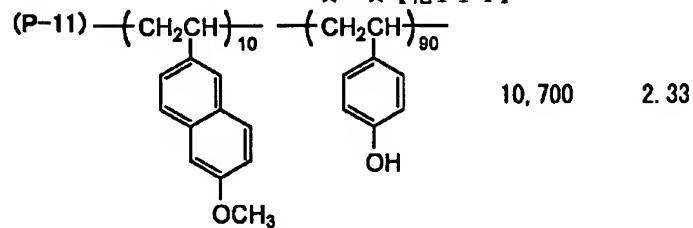
【0271】

★ ★ 【化113】



【0272】

☆ ☆ 【化114】



【0273】

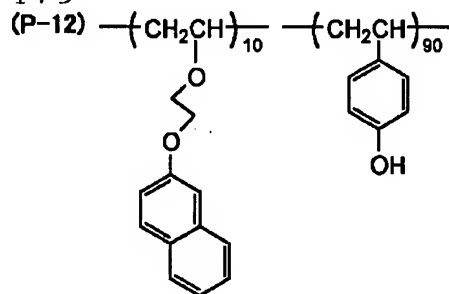
◆ ◆ 【化115】

(88)

特開2003-262959

173

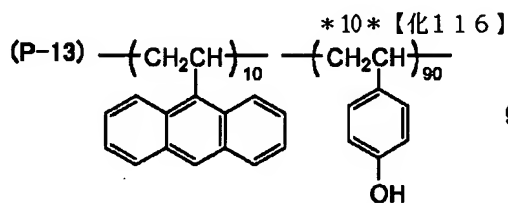
174



10,100

1.89

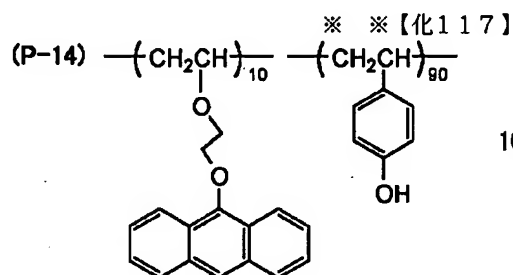
【0274】



9,000

1.90

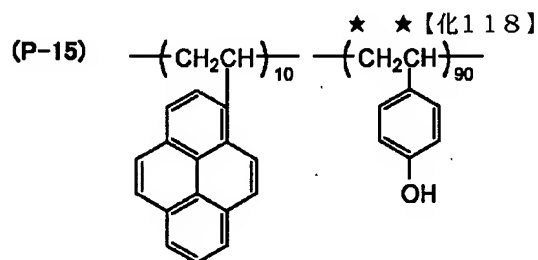
【0275】



10,700

2.22

【0276】



5,500

2.13

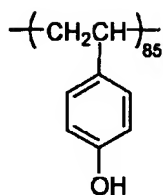
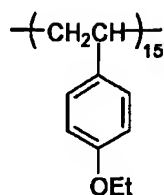
【0277】

☆ ☆【化119】

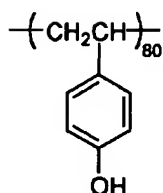
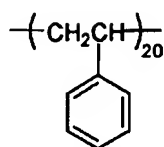


175  
(P-16)

176

Mw  
8,900Mw/Mn  
1.10

(P-17)

Mw  
4,500Mw/Mn  
1.10

【0278】P-101: ポリ(p-ヒドロキシスチ \*比)

レン) Mw 10,000

Mw 6,500

Mw/Mn=1.4

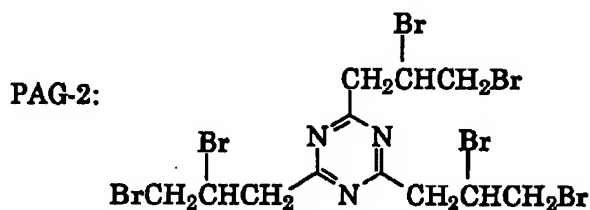
20 【0279】

P-102: ノボラック樹脂

【化120】

m-クレゾール/p-クレゾール=45/55 (モル \* )

(光酸発生剤)

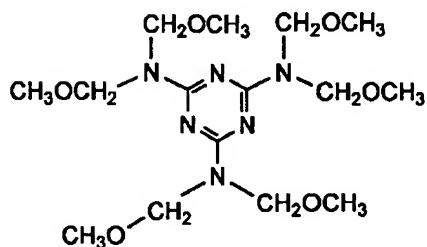


【0280】

【化121】

(架橋剤)

GL-1:



【0281】(溶剤)

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル

アセテート

※(有機塩基性化合物)

B-1: 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

B-2: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

B-3: 4-ジメチルアミノピリジン

B-4: 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン

B-5: N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオウレア

(界面活性剤)

W-1: トロイゾル S-366 (トロイケミカル社製)

W-2: メガファック F-176 (大日本インキ化学工業社製)

W-3: ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業社製)

※50 W-4: サーフロン S-382 (旭硝子社製)

【0282】

【表3】

表3

実施例	現像欠陥 (個)	実施例	現像欠陥 (個)
1	3	21	2
2	5	22	3
3	2	23	3
4	3	24	4
5	2	25	2
6	5	26	3
7	2	27	2
8	3	28	1
9	5	29	2
10	2	30	3
11	3	31	4
12	2	32	2
13	5	33	3
14	2	34	2
15	3		
16	2	比較例	
17	5	1	198
18	2	2	234
19	3	3	173
20	3	4	242

【0283】表3の結果から、本発明に係るレジスト組成物は、現像欠陥が低減されていることが判る。

【0284】3. 実施例&lt;等倍X線照射&gt;

上記実施例1及び比較例1の各レジスト組成物を夫々使い、上記実施例1におけるのと同様の方法で膜厚0.40 $\mu$ mのレジスト膜を得た。次いで、等倍X線露光装置（ギャップ値；20nm）を用いた以外は上記実施例1と同様にして照射を行い、上記実施例1と同様の方法で評価した。その結果、実施例1及び比較例1とはほぼ同様

の結果が得られた。

【0285】4. 実施例<F<sub>2</sub>レーザー>

上記実施例1及び比較例1の各レジストを用い、上記実施例1と同様の方法で膜厚0.1 $\mu$ mのレジスト膜を得た。次いで、F<sub>2</sub>レーザー露光装置により、1 $\mu$ mのパターンを形成させ、他は同様の評価を実施した。その結果、実施例1と比較例1とはほぼ同様の結果が得られた。

【0286】5. 実施例&lt;EUV&gt;

上記実施例1及び比較例1の各レジストを用い、上記実施例1と同様の方法で膜厚0.1 $\mu$ mのレジスト膜を得た。次いで、13nmの放射線発生装置により、1 $\mu$ mのパターンを形成させ、他は同様の評価を実施した。その結果、実施例1と比較例1とはほぼ同様の結果が得られた。

【0287】6. 実施例&lt;KrF&gt;

上記実施例1及び比較例1の各レジストを用い、上記実施例1と同様の方法で膜厚0.5 $\mu$ mのレジスト膜を得た。次いで、KrFエキシマレーザーにより、0.2 $\mu$ mのパターンを形成させ、他は同様の評価を実施した。その結果、実施例1と比較例1とはほぼ同様の結果が得られた。

【0288】7. 実施例&lt;ArF&gt;

上記実施例1及び比較例1の各レジストを用い、上記実施例1と同様の方法で膜厚0.2 $\mu$ mのレジスト膜を得た。次いで、ArFエキシマレーザーにより、1.0 $\mu$ mのパターンを形成させ、他は同様の評価を実施した。その結果、実施例1と比較例1とはほぼ同様の結果が得られた。

【0289】

30 【発明の効果】本発明により、現像欠陥が低減されたネガ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマコード(参考)

G03F 7/033

G03F 7/033

H01L 21/027

H01L 21/30

502R

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC08 AD01  
BE00 CB14 CB15 CB16 CB17  
CB42 CB45 CC17 CC20 FA17  
4J100 AL08P AM15P AM17P AM19P  
BA51P BB07P CA01 DA38  
DA39 EA01 JA38